I. Zur Kenntnis der Methylcellulosen.

II. Über eine neue Methode zur Darstellung der Natrium-Cupricellulose.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Albert Funk

aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. 1. 1935.

Tag der Promotion: 10. 5. 1935.

Berlin 1935

Druck: Buchdruckerei Josef Rother, Berlin-Neukölln.

Referenten: Prof. Dr. W. Schlenk
Prof. Dr. M. Bodenstein.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit.

Inhalt.

I. Zur Kenntnis der Methylcellulosen

Allgemeiner Teil 7

Experimenteller Teil

1. Darstellung der Natrium-Cupricellulose 25

2. Methylierung mit Dimethylsulfat
   a) Allgemeines 26
   b) Hemimethylcellulosen 27
   c) Teilweise wasserlösliche Methylcellulosen 28
   d) Vollständig wasserlösliche Methylcellulosen 34
   e) Stufenweise Methylierung 35

3. Methylierung mit Methylchlorid und Methylbromid 37

4. Methylierung über das Tallium-Cuprisalz
   a) Ausgangsmaterial 38
   b) Methylierung 39

5. Ester der Methylcellulosen
   a) Acetyl-Methylcellulosen 40
   b) Benzoyl-Methylcellulosen 41
   c) Nitro-Methylcellulosen 42
   d) Löslichkeit und Filmbildung 44

II. Ueber eine neue Methode zur Darstellung der Natrium-Cupricellulose

Allgemeiner Teil 45

Experimenteller Teil 46

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550816_0107

I. Zur Kenntnis der Methylcellulosen.

Allgemeiner Teil.

Seit den grundlegenden Arbeiten von O. Leuchs[1]) und L. Lilienfeld[2]) ist die Alkylierbarkeit der Cellulose bekannt. Nach unserer Vorstellung von der Konstitution der Cellulose enthält diese in jedem ihrer Cellobiosereste (siehe Anmerkung) sechs Hydroxylgruppen, die entweder verestert oder verätherт werden können.

Von den Celluloseäthern sind bisher besonders eingehend die Methyl-,[3]) Aethyl-[4]) und Benzylderivate[4]) untersucht worden und zwar waren es bei den Methyl- und Aethyläthern hauptsächlich die vollständig substituierten Produkte. In letzter Zeit aber wenden Wissenschaft und Technik ihr Interesse auch den minder-substituierten Verbindungen zu und andererseits auch den gemischten Aethern und Estern.

Aufgabe vorliegender Arbeit war es, nach einem neuen Verfahren unvollständig methylierte Cellulosen herzustellen und diese dann zu verestern.

Das bisher allein für die Darstellung der Cellulosemethyläther verwendete Ausgangsmaterial war die Natroncellulose, die man allgemein nicht als ein Salz sondern als ein Anlagerungsprodukt von Natriumhydroxyd an Cellulose auffaßt. Läßt man auf Natroncellulose, in Gegenwart bestimmter Mengen überschüssiger Natronlauge, Methylsulfat oder Methylchlorid einwirken, so gelangt man je nach Temperatur, Alkalikonzentration und Menge des Methylierungsmittels zu mehr oder weniger hoch methylierten Verbindungen, die sich in ihren Eigenschaften wesentlich voneinander unterscheiden.

Anmerkung: Es wird heute allgemein angenommen, daß das Cellulosemolekül aus Cellobioseresten $C_{12}H_{20}O_{10}$ (C_{12}-Gruppen) aufgebaut ist.

[1]) D.R.P. 322 586.
[2]) Oestr. P. 78 217 und A.P. 1 188 376.
[3]) K. Heß: A. 435, 81 (1923) und A. 442, 54 (1925).
[4]) Dissertation K. Brandt, Berlin 1933.

Da die Beschaffenheit der Natroncellulose, bezw. die Menge des im Ueberschuß zugesetzten freien Alkalis, von sehr großem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist, so sind sowohl in der Patentliteratur als auch in den wissenschaftlichen Veröffentlichungen Mischungen der Natroncellulose mit den verschiedensten Alkalimengen vorgeschlagen worden. Durch verschieden starkes Abpressen der mit Natronlauge getränkten Cellulose und durch Konzentrationsänderung der angewandten Lauge hat man es in der Hand, den Alkaligehalt weitgehend zu variieren.

In bisher unveröffentlichten Arbeiten wurde von W. Traube gezeigt, daß die seit Normann[5]) bekannte Natrium-Cupricellulose ebenfalls ein gut brauchbares Ausgangsmaterial für die Darstellung von Celluloseäthern, speziell der Methylcellulose ist. Die Verhältnisse liegen hier von vornherein wesentlich anders wie bei der Natroncellulose. Diese ist, wie oben schon erwähnt wurde, keineswegs als ein Salz der Cellulose anzusprechen, während man dagegen die Natrium-Cupricellulose entschieden als eine salzartige Verbindung auffassen muß und zwar als das Natriumsalz einer durch Kupfer substituierten Cellulose, der Cupricellulose. Durch Eintritt des Kupfers in den anionischen Teil des Moleküls werden, wie W. Traube zeigte, die sauren Eigenschaften der Cellulose verstärkt und sie gewinnt dadurch die ihr an sich fehlende Fähigkeit zur Salzbildung.[6])

Die Natrium-Cupricellulose enthält pro C_{12}, etwa 2 Atome Natrium — der Gehalt schwankt innerhalb gewisser Grenzen — und ein Atom Kupfer. Dieser Alkaligehalt erweist sich für die Methylierung in wässriger Phase zu gering, da hierbei eine starke Hydrolyse des Salzes eintritt. Um dieser Hydrolyse entgegen zu wirken, muß daher bei der Methylierung in Gegenwart von Wasser die Natrium-Cupricellulose einen gewissen Anteil freien Alkalis enthalten.

Nach dem ersten, der von Normann angegebenen Verfahren zur Darstellung der Natrium-Cupricellulose wird eine Lösung von Cellulose in Schweizers Reagenz mit Natronlauge gefällt. Nach der zweiten Methode wird die Cellulose mit einer an Kupfer gesättigten Natronlauge behandelt, während man nach dem dritten Verfahren Kupferhydroxyd und Natronlauge gleichzeitig auf die Cellulose einwirken läßt.

Von diesen drei Verfahren ist das letztere das einfachste. Die Reaktion ist mit jeder Cellulose ausführbar und verläuft in verhältnismäßig kurzer Zeit. Der Cellulose wird von vornherein

---

[5]) Chemiker-Zeitung 1906, Bd. 1, p. 584.

[6]) W. Traube: Technologie der Textilfasern Bd. 7 und B. 55, 1899 (1922).

nur die theoretisch erforderliche Menge Kupferhydroxyd zugesetzt. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsprodukt von überschüssiger Lauge durch Abpressen befreit und durch Titration der abgepreßten Lauge der Alkaligehalt der Natrium-Cupricellulose bestimmt. — Unter Alkaligehalt wird im folgenden immer die Summe des chemisch gebundenen und des überschüssig vorhandenen Alkalis verstanden. —

Verwendet man die Natrium-Cupricellulose als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Methylcellulosen, so konnte auf Grund ihres salzartigen Charakters angenommen werden, daß die Methylierung einen anderen Verlauf nehmen würde als bei der bisher üblichen Verwendung von Natroncellulose. Es war zu erwarten, daß das Alkylierungsmittel nach bestimmten Stellen im Cellulosemolekül orientiert werden würde. In bisher noch unveröffentlichten Versuchen haben W. Traube und R. Piwonka in der Tat feststellen können, daß bei der unvollständigen Methylierung der Natrium-Cupricellulose eine Methylcellulose entsteht, bei der die Methylreste ziemlich gleichmäßig im Cellulosemolekül verteilt sind. Die Versuche konnten so geleitet werden, daß in eine C_{12}-Gruppe der Cellulose nur ein Methyl eintrat und eine Methylcellulose entstand, die man zweckmäßig als Hemimethylcellulose bezeichnet.

Um die Konstitution der so erhaltenen Methylcellulosen hinsichtlich der Stellung der Methyle aufzuklären, wurden sie der Glukosidspaltung nach Irwine und Hirst[7]) mit methylalkoholischer Salzsäure unterworfen. Bei dieser Spaltung werden die nicht methylierten Glukosereste in Methylglukosid übergeführt, während die einfach, zweifach oder dreifach methylierten Mono-, Di- oder Trimethyl-Methylglukosid liefern.

Zwei von Herrn Dr. R. Piwonka erhaltene Spaltungsergebnisse seien hier vermerkt:

I. Das Ausgangsmaterial enthielt 4,22% CH_3 (Theoretischer Methylgehalt für Hemimethylcellulose: 4,44% CH_3).

Ergebnis: Die Methylcellulose enthielt

2,7% doppelt methylierte Glukosereste
51,5% einfach methylierte Glukosereste
45,8% nicht methylierte Glukosereste.

II. Methylgehalt des Ausgangsmaterials 3,98% CH_3.

Ergebnis: Die Zusammensetzung der Methylcellulose war folgende:

2,9% doppelt methylierte Glukosereste
42,1% einfach methylierte Glukosereste
55,0% nicht methylierte Glukosereste.

[7]) Soc. 123, 529 (1923).

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß bei völligem Fehlen dreifach methylierter Glukosereste der Gehalt an doppelt methylierten gering ist, während nicht methyliertes und einfach methyliertes Glukosid in etwa äquimolekularen Mengen aus den gespaltenen Methylcellulosen erhalten werden. Es liegen also bis zu einem gewissen Grade einheitlich zusammengesetzte Produkte vor.

Die angewandte Methode zur Methylierung der Natrium-Cupricellulose hatte den Nachteil sehr schlechte Ausbeuten — in günstigen Fällen etwa 50% — zu liefern. Es wurde nun untersucht, worauf dieser Umstand zurückzuführen ist.

Während des Methylierungsvorganges tritt eine erhebliche Aufhellung der anfangs tief blau gefärbten Fasern von Natrium-Cupricellulose ein. Es spricht dies dafür, daß allmählich eine Hydrolyse des Salzes stattfindet, die proportional dem Alkaliverbrauch fortschreitet. Das entstehende Kupferhydroxyd bleibt aber an der Cellulosefaser adsorbiert und bewirkt, daß man die Fasern in diesem Zustande mit Wasser auswaschen kann, ohne daß eine, die schlechten Ausbeuten verursachende, Verschleimung eintritt. Es macht sich nur, je nach dem Methylierungsgrad, eine mehr oder weniger starke Quellung bemerkbar. (Bei den später beschriebenen, höher methylierten Cellulosen ist diese Quellung allerdings schon so stark, daß ein Auswaschen mit Wasser nicht mehr durchführbar ist.) Bringt man nun die Fasern nach beendeter Methylierung und eventueller Reinigung mit Wasser, zur Herauslösung des Kupfers in stark verdünnte Säuren, so beginnen sie sofort zu verschleimen. Hat man als Ausgangsmaterial Papierschnitzel benutzt, so tritt die Verschleimung an den, durch das Schütteln während der Reaktion, zerfaserten Rändern ein. Bei der anschließenden Reinigung mit Wasser macht sich kein wesentlicher Substanzverlust mehr bemerkbar.

Daß bei der Anwendung von Papierschnitzeln in der Säure keine vollständige Verschleimung eintritt ist nur darauf zurückzuführen, daß in diesen die einzelnen Fasern stark zusammengepreßt sind. Benutzt man nämlich als Ausgangsmaterial Ramiefasern oder Linters, so ist die Verschleimung in den Säuren so stark, daß eine Aufarbeitung der Produkte nicht mehr durchgeführt werden kann. Das ganze Reaktionsgemisch geht in eine einheitliche, gallertartige Masse über, unter vollständigem Verlust der Faserstruktur. Aus diesem Grunde ist es auch erforderlich, während der Methylierung für einen Alkaliüberschuß zu sorgen, da die sonst entstehende Methylschwefelsäure eine Verschleimung der Fasern bewirkt.

Es wurde nun versucht das Kupfer mit Kaliumcyanid, an Stelle der verdünnten Säuren, herauszulösen. Diese Methode bewährte sich bei Produkten bis zu etwa 3% Methyl sehr gut. Bei höher methylierten Cellulosen aber trat eine noch stärkere Verschleimung als in verdünnten Säuren ein.

Nach vergeblichen Versuchen, aus dem gequollenen Reaktionsgemisch die Methylcellulose zu isolieren, gelang es zwei Aufarbeitungsmethoden zu finden, die bei fast hundertprozentiger Ausbeute zu Produkten mit erhaltener Faserstruktur führen.

Es ist schon lange bekannt, daß Salze wie Natriumsulfat, Natriumbisulfat und Magnesiumsulfat kolloidal gelöste Cellulose ausflocken und daher auch das in Lösung gehen der Cellulose verhindern. Bringt man die methylierten Fasern, nach dem Auswaschen mit Wasser, in eine säurehaltige, konzentrierte Lösung eines der genannten Salze, so erfolgt eine glatte Herauslösung des Kupfers ohne die geringste Quellung. Bevor man jedoch die entkupferten Fasern mit Wasser behandeln kann, ist es erforderlich, die anhaftenden Säurespuren durch Waschen mit neuer Salzlösung zu entfernen, da sonst, selbst bei sehr geringem Säuregehalt, teilweise Verschleimung eintreten kann.

Sind die dargestellten Methylcellulosen höher methyliert, so daß sie in Wasser stark quellbar oder sogar vollständig löslich sind, wendet man zur Entkupferung mit Vorteil eine schwefelsäurehaltige Magnesiumsulfatlösung an und extrahiert dann zur Entfernung der letzten Salzreste mit Methanol.

Da einige Kupfersalze in Alkohol löslich sind, konnte für die Isolierung der Methylcellulosen eine noch einfachere Methode ausgearbeitet werden. Bringt man nämlich nach beendeter Methylierung die, wenn möglich mit Wasser ausgewaschenen Fasern in ein Gemisch von Alkohol mit einer Säure, deren Kupfersalz alkohollöslich ist, so geht das Kupfer in kurzer Zeit in Lösung, ohne dass die Methylcellulose quillt. Durch nachfolgende Extraktion mit Alkohol werden die Fasern völlig gereinigt. Die geringen Mengen Alkalisalz, entstanden aus dem bei der Methylierung nicht verbrauchten Alkali und der zur Entkupferung zugesetzten Säure, werden dabei ebenfalls herausgelöst, besonders dann, wenn man mit Methanol extrahiert. Das bei der Methylierung entstehende Natrium-Methylsulfat ist in Alkohol gut löslich.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wurde fast ausschliesslich nach dieser letzten Methode gearbeitet.

Erhöht man bei der Alkylierung der Natrium-Cupricellulose den Alkaligehalt und entsprechend die Methylsulfatmenge, so gelangt man zu Produkten, welche die Eigenschaft haben, in Wasser stark viskose Lösungen zu geben. Die Methylgehalte dieser Verbindungen liegen etwa zwischen 6,4 und 7,6% Methyl. Es wurde die merkwürdige Tatsache gefunden, daß der in Wasser nicht lösliche Anteil der Produkte praktisch den gleichen Methylgehalt zeigt wie der lösliche. Dieser Umstand kann nur so erklärt werden, dass man für den löslichen Anteil einen teilweisen Abbau des Moleküls annimmt. Dieser Abbau muss aber verhältnismässig geringfügig sein, da ausser der Löslichkeit in Wasser alle anderen Eigenschaften mit denen des nichtlöslichen Anteils übereinstimmen.

Da zunächst vermutet wurde, daß die Löslichkeit in Wasser auf einem Gehalt an hoch methylierten Glukoseresten beruht — Trimethylcellulose ist in Wasser glatt löslich —, wurde die Zusammensetzung dieser Verbindungen nach der schon erwähnten Methode von Irwine und Hirst untersucht. Die Spaltungen ergaben, daß die erhaltenen Methylcellulosen zwar erheblich uneinheitlicher zusammengesetzt sind als die Hemimethylcellulosen, daß sie aber keine dreifach methylierten Glukosereste enthalten.

Die von der Firma Kalle in Wiesbaden unter dem Namen Tylose in den Handel gebachte Methylcellulose hat, bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnisse, ähnliche Eigenschaften wie die von mir dargestellten Produkte. Um sie daher mit diesen vergleichen zu können, wurde sie ebenfalls mit Hilfe einer Glukosidspaltung in ihrer Zusammensetzung untersucht. Das Produkt enthält einen erheblichen Prozentsatz dreifach methylierter Glukosereste, worauf auch wahrscheinlich seine Eigenschaft beruht, aus wässeriger Lösung bei höherer Temperatur auszuflocken. Dieses Verhalten zeigen die von mir dargestellten Methylcellulosen nicht. Ihre Lösungen in Wasser sind vielmehr selbst bei Temperaturen von 100° beständig. Die Tylose ist überhaupt schwer in Lösung zu bringen, während sich die von mir dargestellten Produkte sehr leicht in Wasser lösen. Es ergab sich ferner, daß die Tylose etwa doppelt soviel Methyl enthält, wie die oben beschriebenen Verbindungen, und daß ein größerer Prozentsatz in Wasser nicht löslich ist. Die Methylgehalte des löslichen und des nichtlöslichen Anteils sind etwas verschieden.

Die anderen Eigenschaften der neu dargestellten Methylcellulosen sind zweifellos darauf zurückzuführen, daß in ihnen, wie auch die Spaltung nach Irwine und Hirst ergab, eine gleichmäßigere Verteilung der Methylgruppen im Cellulosemolekül vorliegt.

Der Uebergang von den nichtlöslichen zu den in Wasser löslichen Methylcellulosen erfolgt, was den Methylgehalt anbelangt, in einem kleinen Bereich. Um zu bestimmen, bei welchem Methylgehalt die Produkte wasserlöslich werden, wurde Natrium-Cupricellulose mit einem bestimmten Alkaligehalt in getrennten Portionen mit steigenden Mengen Methylsulfat methyliert. Es ergab sich, daß Produkte mit etwa 6,4% CH_3 schon teilweise in Wasser löslich waren, während Methylcellulosen mit einem Methylgehalt von etwa 5,9% noch fast gar keine Löslichkeit zeigten. Produkte, deren Gehalt an Methyl nur etwa 5% betrug, waren in Wasser praktisch unlöslich. Es macht sich natürlich bei diesen Methylcellulosen, genau wie bei der Hemimethylcellulose, eine leichte Quellung bemerkbar, die man schon daran erkennt, daß die mit Wasser befeuchteten Produkte sich schlüpfrig anfassen.

Um einen Einblick zu gewinnen, ob bei der Darstellung der Natrium-Cupricellulose und deren Methylierung das Cellulosemolekül einen wesentlichen Abbau erleidet, wurde die Kupferzahl einer in Wasser löslichen Methylcellulose im Vergleich zu der des Ausgangsmaterials bestimmt. Die Versuche führten zu dem eigenartigen Ergebnis, daß die Kupferzahl der als Ausgangsmaterial verwendeten Ramiefaser höher war, als die der Methylcellulose. Diese Tatsache ist wohl so zu erklären, daß die Natronlauge bei der Darstellung der Natrium-Cupricellulose die reduzierend wirkenden Bestandteile der Ramiefasern herauslöst und daß bei der Methylierung selbst kein wesentlicher Abbau des Cellulosemoleküls eintritt.

Da man in der Viskosität kolloidaler Lösungen von Cellulosederivaten ein Maß für die schonende Behandlung bei der Darstellung derselben hat, wurden einige Viskositätsmessungen von Methylcellulosen in Schweizers Reagenz und in Wasser ausgeführt. (Nach H. Staudinger ist die Viskosität abhängig von der Kettenlänge der Moleküle und diese ein Maß für die Tiefe des chemischen Eingriffs bei der Reaktion.) Gemessen wurde die Durchlaufsgeschwindigkeit durch eine Kapillare im Vergleich zu Wasser. Es ergab sich, daß die Lösungen von Methylcellulosen in Schweizers Reagenz etwa doppelt so viskos waren, wie die von gewöhnlicher Cellulose. Die wässrige Lösung einer Methylcellulose zeigte eine etwa achtmal höhere Viskosität.

Es ist aus diesen Ergebnissen zu ersehen, daß der Eintritt von Methylgruppen in das Cellulosmolekül die Viskosität an sich erhöht, daß aber auch bei der Methylierung mit Methylsulfat kein erheblicher Abbau der Ketten eintritt, da die Viskosität

der Lösungen sehr hoch ist. Die Viskosität der mit Methylchlorid hergestellten Produkte ist dagegen wesentlich geringer. Genaue Messungen an diesen Methylcellulosen wurden nicht ausgeführt, jedoch war der Unterschied in den Viskositäten so erheblich, daß man etwa die dreifache Substanzmenge anwenden mußte, um eine Lösung zu erhalten, die dem Augenschein nach gleich viskos war wie die einer mit Methylsulfat dargestellten Methylcellulose.

Die Abnahme der Viskosität bei der Methylierung mit Methylchlorid beruht sicher darauf, daß durch die lange Reaktionsdauer und die hohe Temperatur ein teilweiser Abbau der Ketten eintritt.

Während, wie aus dem oben gesagten hervorgeht, Methylsulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Natrium-Cupricellulose methylierend einwirkt, ist dies bei der Anwendung von Methylchlorid nicht der Fall. Erst bei 60° bis 70° tritt eine geringe Methylierung ein. Es wurde nun versucht die Reaktion unter Verwendung feuchter, freies Alkali enthaltender Natrium-Cupricellulose bei höherer Temperatur und einem geringen Ueberdruck vorzunehmen. Die Versuche führten zu wasserlöslichen Produkten. Die Weiterführung der Versuche bei höheren Drucken war nicht möglich, da eine geeignete Apparatur fehlte.

Auch unter Verwendung von Methylbromid ist es möglich die Natrium-Cupricellulose zu methylieren. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß eine wässrige Suspension von Natrium-Cupricellulose, mit einem bestimmten Alkaligehalt, mit einer benzolischen Lösung von Methylbromid zur Umsetzung kam. Es zeigte sich, daß schon bei Zimmertemperatur eine schwache Methylierung eintrat, während bei etwa 40° Produkte mit über 6% Methyl erhalten wurden, die in Wasser aber noch nicht löslich waren.

Da die bisher beschriebenen Methylcellulosen in Wasser nur teilweise löslich waren, wurde versucht vollständig lösliche Produkte zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde der Alkaligehalt der Natrium-Cupricellulose wesentlich gesteigert (bis auf 16 Mol) und entsprechend die Methylsulfatmenge erhöht. Es wurden auf diesem Wege Produkte erhalten, die bis zu 8,3% Methyl enthielten und in Wasser ohne Rückstand löslich waren. Dieser Methylgehalt entspricht annähernd dem einer Monomethylcellulose. Die praktisch vollständige Wasserlöslichkeit tritt bei den Methylcellulosen mit einem Methylgehalt von etwa 7,6% ein.

Die Verteilung der Methylgruppen im Cellulosemolekül wurde auch hier durch die Glukosidspaltung nach Irwine und Hirst ermittelt. Aus den Spaltungen ergab sich, daß auch

diese Produkte noch frei von dreifach methylierten Glukoseresten sind aber doch schon erhebliche Mengen Dimethyl-Methylglukosid bei der Spaltung liefern. Die wässrigen, hoch viskosen Lösungen sind analog denen der oben beschriebenen Methylcellulosen hitzebeständig und zwar offenbar aus dem gleichen, dort angeführten Grunde.

Zu Beginn der Untersuchungen wurden die Methylierungen so ausgeführt, daß man den Prozeß unterbrach sobald im Reaktionsgemisch keine Oeltröpfchen von Methylsulfat mehr zu bemerken waren, die Flüssigkeit anfing zu schäumen und die zuerst dunkelblauen Fasern der Natrium-Cupricellulose eine hellblaue Färbung angenommen hatten. Es konnte nun gezeigt werden, daß man bei gleichem Alkaligehalt und gleicher Methylsulfatmenge zu verschieden hoch methylierten Produkten gelangt, wenn man nach Eintritt der hellblauen Faserfärbung und der anderen scheinbaren Kriterien des Reaktionsendes, das Ganze noch einige Zeit weiterreagieren läßt. Die Unterschiede im Methylgehalt betragen etwa 1% CH_3, was bei der Darstellung wasserlöslicher Produkte schon eine merkliche Rolle spielen kann.

Dieses Ergebnis kann nur so erklärt werden, daß gegen Ende der Reaktion das noch vorhandene Methylsulfat in so feiner Verteilung vorliegt, daß im Reaktionsgemisch keine Oeltröpfchen zu erkennen sind und daß ferner die letzten Methylsulfatmengen etwas träger reagieren. Es ist nämlich ausgeschlossen, daß etwa das bei der Reaktion entstehende Natrium-Methylsulfat auf die Cellulose methylierend einwirken könnte. Die Aufhellung der Farbe wird, wie schon erwähnt, durch Hydrolyse der Natrium-Cupricellulose bewirkt, die mit zunehmendem Alkaliverbrauch stark fortschreitet.

Eine längere Reaktionsdauer ist aber auch noch aus folgendem Grunde vorteilhaft: Da es sich nicht vermeiden läßt, daß die Cellulosefasern bei der Darstellung der Natrium-Cupricellulose durch das Abpressen der überschüssigen Lauge teilweise verklumpen, und diese Anteile bei der Methylierung nicht so schnell wieder zerfasert werden, wird die Entkupferung und Reinigung des Reaktionsproduktes erschwert. Vor allen Dingen bei der Entkupferung ist dieser Umstand sehr nachteilig, da ein zu langes Verbleiben der Methylcellulose in der alkoholischen Säure eine teilweise Hydrolyse bewirkt und die wässrigen Lösungen solcher Produkte eine erheblich geringere Viskosität zeigen. Läßt man nun den Methylierungsvorgang längere Zeit ablaufen, so wird durch das Schütteln während der Reaktion eine rein mechanische Auflockerung der ineinander ver-

schlungenen Fasern bewirkt, wodurch bei der Entkupferung die Reaktionsdauer erheblich verkürzt werden kann.

Die Methylierung ist ein exothermer Vorgang, so daß die zum schnellen und gleichmäßigen Ablauf der Reaktion nötige Erwärmung von ihr selbst hervorgerufen wird. Steigt jedoch die Temperatur des Reaktionsgemisches zu hoch, so beginnt die Natrium-Cupricellulose sich zu zersetzen und es tritt besonders gegen Ende der Reaktion, im schwach alkalischen Medium, eine Abscheidung von Kupferoxyd ein. Man erkennt diesen Vorgang an einer braun-grünen Verfärbung der sonst hellblauen Fasern. (Im stark alkalischen Medium ist die Natrium-Cupricellulose gegen Temperaturen bis zu 100° beständig.)

Es wurden nun zwei Wege eingeschlagen, um eine zu starke Erwärmung des Reaktionsgemisches zu vermeiden. Der erste bestand darin, daß man das Reaktionsgemisch gegen Ende der Methylierung kühlte. Es ergab sich dabei, daß die Reaktion spontan zum Stillstand kam und nicht wieder von selbst einsetzte, so daß die letzten Reste Methylsulfat nicht umgesetzt wurden. Diese Erfahrung wurde besonders bei der Darstellung wasserlöslicher Methylcellulosen gemacht und es wurden unter sonst gleichen Bedingungen Produkte erhalten, die einen geringen Methylgehalt besaßen und in Wasser unlöslich waren. Bei der zweiten Methode wurde das Reaktionsgemisch vor der Methylierung auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt, so daß gegen Ende der Reaktion der kritische Temperaturbereich nicht erreicht wurde. Die so ausgeführten Methylierungen führten ohne Ausnahme zu den gewünschten Produkten.

Da gegen Ende der Methylierung die Natrium-Cupricellulose in dem nur noch schwach alkalischen Medium eine starke Hydrolyse erleidet, die Reaktionsdauer aber, vor allen Dingen bei der Darstellung wasserlöslicher Methylcellulosen, nicht wesentlich verkürzt werden darf, läßt es sich bei den bisher beschriebenen Verfahren nicht vermeiden, daß eine teilweise ungleichmäßige Methylierung eintritt. Sobald sich nämlich das Natrium-Cuprisalz zersetzt, verläuft die Methylierung wie bei den Alkalicellulosen und führt zu ungleichmäßig zusammengesetzten Produkten. Es wurde nun versucht die Methylierung stufenweise vorzunehmen und bei den einzelnen Teilmethylierungen die Reaktionsdauer zu verkürzen. Es muß natürlich vor jeder Teilmethylierung das Natrium-Cuprisalz wieder regeneriert werden. Es gelingt nach dieser Methode hoch methylierte Produkte zu erhalten, die in Wasser ohne jeden Rückstand, hoch viskos löslich sind. Die wässrigen Lösungen dieser Methylcellulosen sind aber nicht mehr temperaturbeständig.

Dieser Umstand deutet schon auf eine wesentlich ungleichmäßigere Zusammensetzung hin. Die diesbezügliche Untersuchung nach Irwine und Hirst bei einem Produkt, dessen Methylgehalt etwa dem einer Dimethylcellulose entsprach, ergab, daß es einen erheblichen Anteil dreifach methylierter Glukosereste enthielt und außerdem neben Dimethyl-Methylglukosid noch wesentliche Mengen Monomethyl - Methylglukosid lieferte. Es wurde also für diese sehr hoch methylierten Cellulosen die bei dem Verfahren beabsichtigte gleichmäßige Zusammensetzung nicht erreicht. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß Methylcellulosen mit dem gleichen Methylgehalt, aber durch einmalige Methylierung dargestellt, noch ungleichmäßiger zusammengesetzt sind. Die Darstellung solcher Produkte nach dem vorher beschriebenen Verfahren, aber mit gesteigerten Alkali- und Methylsulfatmengen, gelang nicht. Es konnten aber weniger hoch methylierte Produkte zum Vergleich herangezogen werden.

Stellt man nämlich durch stufenweise Methylierung eine Methylcellulose her, die ihrem Methylgehalt nach etwa nur einer Monomethylcellulose entspricht, so ist deren Zusammensetzung etwas günstiger, als wenn man in einem Methylierungsgang die gleiche Anzahl Methylgruppen einführt. Der Unterschied ist allerdings ohne jeden Einfluß auf die Eigenschaften der Verbindungen.

Zur Ueberführung der Methylcellulosen in ihr Natrium-Cuprisalz wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen. Bei dem ersten Verfahren wird die Methylcellulose nach der ersten Methylierung nicht isoliert, sondern es wird durch Zusatz von Natronlauge zum Reaktionsgemisch ein Rückgang der Hydrolyse des Salzes bewirkt. Nach der zweiten Methode isoliert und reinigt man die im ersten Methylierungsgang erhaltene Methylcellulose und führt sie dann mit Natronlauge und Kupferhydroxyd in ihre Natrium-Cupriverbindung über. Da die Methylcellulosen die Eigenschaft haben mit Natronlauge stark zu quellen, bei höheren Methylgehalten sich sogar in ihr zu lösen, muß man bei dieser Methode der Natronlauge ein Salz zusetzen, was diese Quellung verhindert. Als besonders geeignet dazu erwies sich kristallisiertes Natriumsulfat. Dieser Salzzusatz beeinträchtigt die Bildung der Natrium-Cupri-Methylcellulose in keiner Weise und ist auch bei der anschließenden Methylierung ohne jeden Einfluß.

Bei den stufenweisen Methylierungen ist, genau wie bei den einfachen Methylierungen, streng darauf zu achten, daß nach beendeter Reaktion noch ein Alkaliüberschuß vorhanden ist. Bei der Darstellung hoch methylierter Cellulo-

sen, die ihrem Methylgehalt zufolge etwa einer Dimethylcellulose entsprechen, tritt gegen Ende der letzten Teilmethylierung, trotz alkalischer Reaktion, völlige Quellung ein, so daß die Faserstruktur verlorengeht. Um diesem Umstand abzuhelfen wurden zwei Wege eingeschlagen. Erstens wurde versucht, anstatt in wässriger Phase zu methylieren, mit verdünntem Alkohol zu arbeiten. Die Versuche führten zu keinem brauchbaren Ergebnis, da die erhaltenen Produkte zu wenig Methyl enthielten. Es wurde z. B. unter Bedingungen, bei denen eine Methylcellulose mit etwa 7 % Methyl zu erwarten war nur ein Produkt mit etwa 2,5% CH_3 erhalten. Nach der zweiten Methode wird die Methylierung in einer annähernd konzentrierten Lösung eines auf Celluloselösungen koagulierend wirkenden Salzes vorgenommen, dessen Kation aber kein unlösliches Hydroxyd geben darf. Auch hier ist Natriumsulfat besonders gut geeignet. Die Versuche führten zu Methylcellulosen, die etwas mehr als vier Methylgruppen pro C_{12} enthielten. Daß durch den Salzzusatz nur im wesentlichen eine Methylierung an der Oberfläche der Fasern eintritt ist unwahrscheinlich; denn das Endprodukt enthielt keine nicht methylierten Glukosereste mehr, während im Ausgangsmaterial noch etwa 24% davon enthalten waren. Auch war der Gehalt an einfach methylierten Glukoseresten gegenüber dem des Ausgangsmaterials von annähernd 57% auf 21% zurückgegangen. Würde das Innere der Fasern nicht reagieren, so wären sicher erhebliche Anteile nicht methylierter Glukosereste erhalten geblieben.

Die Natrium - Cupricellulose enthält pro C_{12} - Gruppe ein Atom Kupfer, das zwei Wasserstoffatome zweier Hydroxylgruppen ersetzt, so daß nur noch vier Hydroxylgruppen verbleiben, die durch irgendwelche Reste substituiert werden können. Die über das Natrium-Cuprisalz, wie oben beschrieben, dargestellte Dimethylcellulose müßte daher bei ihrer Spaltung nach Irwine und Hirst einen Aufschluß darüber gestatten, ob das Kupferatom brückenartig zwischen zwei Glukoseresten eingebaut ist, oder nur in einem Glukoserest sitzt. Im ersten Falle würde nämlich bei der Spaltung nur Dimethyl-Methylglukosid entstehen, während im zweiten Falle äquivalente Mengen Mono- und Trimethyl-Methylglukosid zu erwarten wären.

Wie schon oben erwähnt wurde, zeigte der ausgeführte Versuch nicht das erwartete Ergebnis, sondern die Dimethylcellulose lieferte bei der Spaltung Mono-, Di- und Trimethyl-Methylglukosid. Berücksichtigt man nun die Hydrolyse des Natrium-

Cuprisalzes bei der Methylierung, und die daraus folgende ungleichmäßige Verteilung eines Teiles der Methylgruppen zu Gunsten höher methylierter Glukosereste, so findet man daß die Prozentgehalte an Mono- und Trimethyl-Methylglukosid verhältnismäßig äquivalent sind. Da außerdem etwa 50 % Dimethyl-Methylglukosid erhalten wurden, legt dieser Umstand die Annahme nahe, daß sich in etwa 50 % der Cellulosemoleküle das Kupfer als Brücke zwischen zwei Glukoseresten betätigt, während in der anderen Hälfte das Kupfer in einem Glukoserest sitzt. Diese Theorie würde allerdings ausschließen, daß bei der Darstellung der Hemimethylcellulose ein

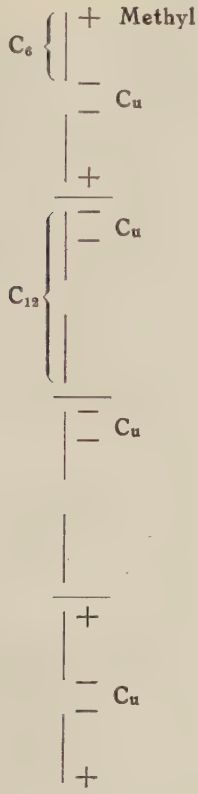

Fig. I.

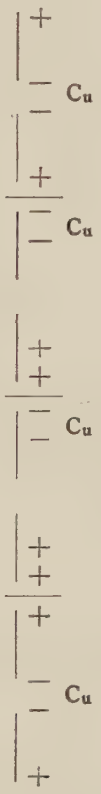

Fig. II.

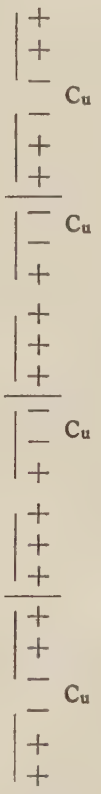

Fig. III.

einheitliches Produkt entsteht und scheint im Wiederspruch mit den erhaltenen Spaltungsergebnissen zu stehen. Nimmt man jedoch an, daß die C_{12}-Gruppen bei der Methylierung begünstigt sind, in denen sich das Kupfer als Brücke zwischen den Glukoseresten betätigt, so erhält man bei der Hemimethylcellulose folgendes Bild:

In annähernd 50% aller C_{12}-Gruppen, in denen nämlich das Kupfer als Brücke sitzt, treten j e z w e i Methylreste ein, während die restlichen C_{12}-Gruppen n i c h t substituiert werden. (Figur I.) Spaltet man eine solche Verbindung, so erhält man etwa 50% Monomethyl-Methylglukosid und etwa 50% Methyl-Glukosid. Der bei den Spaltungen gefundene geringe Prozentsatz an doppelt methylierten Glukoseresten ist auf Hydrolyse der Natrium-Cupricellulose zurückzuführen.

Bei den M o n o m e t h y l c e l l u l o s e n (Figur II) lassen sich die gefundenen Spaltungsergebnisse ebenfalls ungezwungen erklären. Sind nämlich in die C_{12}-Gruppen, die das Kupfer als Brücke enthalten, je zwei Methylreste eingetreten, so erfolgt die weitere Substitution nicht mehr an diesen, sondern erst an den Glukoseresten, die k e i n Kupfer enthalten, so daß der Gehalt an nicht methylierten Glukoseresten abnimmt, während der an einfach und doppelt methylierten steigt. Nach erfolgter Aufnahme von je zwei Methylgruppen pro C_{12} ist in jedem Glukoserest nur noch e i n e Stelle unbesetzt und etwa 25% aller Glukosereste enthalten nur Kupfer, sind also g a r n i c h t methyliert. Weitere 25% sind d o p p e l t methyliert, während in den restlichen 50% nur e i n Methylrest auftritt. In dem Gehalt an e i n f a c h methylierten Glukoseresten tritt vor Erreichung des Methylgehaltes der Monomethylcellulose ein M a x i m u m auf, was auch von der Theorie gefordert wird.

Die erhaltenen Spaltungsergebnisse von vier verschiedenen Methylcellulosen, deren Methylgehalte zwischen dem einer Hemi- und dem einer Monomethylcellulose liegen, stimmen mit der Theorie gut überein.

Die folgende Tabelle I enthält die Zusammenfassung der im experimentellen Teil an verschiedenen Stellen mitgeteilten Versuchsergebnisse, einschließlich des bei der Dimethylcellulose (Figur III) erhaltenen Resultates, welches schon erörtert wurde. Angaben über den Methylierungsverlauf bei Produkten, die ihrem Methylgehalt nach zwischen Mono- und Dimethylcellulose liegen, können nicht gemacht werden, da derartige Methylcellulosen nicht hergestellt worden sind.

Tabelle I.

1. Zusammensetzung einiger Methylcellulosen.

	% CH_3	% nicht methyl.	% einfach methyl.	% doppelt methyl.	% dreifach methyl.
1.	6,30	30,2	61,8	8,0	—
2.	6,83	25,6	63,2	11,1	—
3.	7,80	23,1	62,3	14,6	—
4.	8,03	23,9	57,3	18,8	—
5.	16,75	—	21,0	52,5	26,5

Theoretischer Methylgehalt für Monomethylcellulose = 8,53% CH_3; für Dimethylcellulose = 15,8% CH_3.

Aus dem verhältnismäßig hohen Gehalt an doppelt methylierten Glukoseresten in Beispiel I und II scheint zu folgen, daß die Methylierung der kupferfreien Glukosereste nicht gleichmäßig erfolgt — so daß erst in jede C_6-Gruppe ein Methyl eintritt und dann erst die doppelte Methylierung einsetzt — sondern daß in einige dieser Reste gleichzeitig zwei Methyle eintreten, während an anderen noch gar keine Substitution stattfindet. Würde nämlich eine gleichmäßige Methylierung erfolgen, so müßte diese Methylcellulose etwa 25% nicht methylierte Reste und etwa 75% einfach substituierte Glukosemoleküle enthalten. Der auf Grund der Hydrolyse des Natrium-Cuprisalzes auftretende Prozentsatz an doppelt methylierten Resten dürfte nicht wesentlich höher als bei einer Hemimethylcellulose sein. In den drei folgenden Methylcellulosen sind, wie von der Theorie gefordert, etwa 25% der Glukosemoleküle nicht methyliert, während in steigendem Maße doppelt methylierte Reste auftreten und der Gehalt an einfach substituierten zurückgeht.

Aus dieser Theorie würde nun folgen, daß die Methylierung der Natrium-Cupricellulose sehr gleichmäßig erfolgt und daß das Auftreten doppelt methylierter Glukosereste bei den oben beschriebenen wasserlöslichen Methylcellulosen erforderlich ist.

Die Annahme, daß in etwa 50% der C_{12}-Gruppen das Kupfer brückenartig gebunden ist, während es in den anderen 50% in einem Glukoserest sitzt, kann schon rein aus Gründen der Wahrscheinlichkeit gemacht werden. Da

nämlich durchaus kein Grund dafür vorhanden ist, daß das Kupfer in allen C_{12}-Gruppen immer an ein und derselben Stelle sitzen soll, sondern es viel einleuchtender ist, daß beide Bindungsarten — sowohl die als Brücke als auch die in einem Glukoserest — gleiche Wahrscheinlichkeit haben, so folgt daraus, daß bei der Betrachtung einer großen Anzahl von C_{12}-Gruppen durchschnittlich beide Bindungsmöglichkeiten zu je 50% vertreten sind. Diese Annahme schließt natürlich nicht aus, daß in einer langen Aufeinanderfolge von C_{12}-Gruppen das Kupfer entweder als Brücke oder in einem Glukoserest anzutreffen ist. Die angegebenen Figuren sind nur der Einfachheit halber so schematisiert.

Eine wesentliche Stütze erhält die entwickelte Theorie durch, auf Methylcellulosen übertragene Cellobiosespaltungen, die Herr H. J. Schenk im Laboratorium von Herrn Professor W. Traube ausgeführt hat und die später in Form einer Dissertation veröffentlicht werden.

Da beobachtet wurde, daß aus einer Lösung von Methylcellulose in Schweizers Reagenz auf Zusatz von Tallonitratlösung das Talliumsalz der Methylcellulose ausfällt, wurde versucht, dieses Salz zur stufenweisen Methylierung zu benutzen. Es war nämlich nach nicht veröffentlichten Versuchen von W. Traube gefunden worden, daß bei der Methylierung der Tallium-Cupricellulose besonders gleichmäßig zusammengesetzte Hemimethylcellulosen entstanden. Die Tallium-Cupricellulose enthält pro C_{12} etwa ein Atom Tallium und ein Atom Kupfer. Daß in der Tallium-Cupricellulose nur ein Atom Tallium enthalten ist und nicht zwei Atome analog den zwei Atomen Natrium der Natrium-Cupricellulose, dürfte seinen Grund in einer sterischen Hinderung haben, da das Talliumatom wesentlich größer als das Natriumatom ist.

Die Methylierung wird mit Methyljodid ausgeführt, wobei man in tallohydroxydhaltiger Lösung arbeitet, um der Hydrolyse des Salzes entgegenzuwirken. Es reagiert dabei nur das jonogen gebundene Tallium der Tallium-Cupricellulose mit dem Methylierungsmittel. Da die Reaktion bei Zimmertemperatur zu träge verläuft, wurde bei etwa 40° gearbeitet.

Die aus dem Tallium-Cuprisalz einer Hemimethylcellulose dargestellten höher methylierten Produkte ließen sich nicht in größerer Menge gewinnen, da es unmöglich war, die Methylcellulosen aus dem völlig gequollenen Reaktionsprodukt rein abzuscheiden. Ihre Lösungen wirken nämlich auf das bei der Reaktion entstehende Talliumjodür und auch auf die Sulfide von Kupfer und Tallium (siehe experimenteller Teil) als Schutzkolloide, so daß eine Reinigung praktisch un-

durchführbar ist. Es konnte aus diesem Grunde auch keine Spaltung der Produkte ausgeführt werden. Die Versuche zeigten aber eindeutig, daß man durch stufenweise Methylierung der Tallium-Cuprisalze zu wasserlöslichen Methylcellulosen mit etwas über 7% CH_3 gelangen kann.

Die Ueberführung der Cellulose in Acetylcellulosen mit Hilfe von Eiessig und Essigsäureanhydrid ist nach den bisherigen Verfahren nur unter Anwendung von Säuren oder Salzen als Kondensationsmitteln, bezw. Katalysatoren möglich. Im Gegensatz hierzu konnte ich feststellen, daß es möglich ist, Methylcellulosen auch ohne Anwendung eines Katalysators oder Kondensationsmittels zu acetylieren. Dies offenbar aus dem Grunde, weil durch den Eintritt von ein oder zwei Methylgruppen in das Cellulosemolekül dessen Reaktionsfähigkeit gesteigert wird. Zur Acetylierung wurde ein Gemisch von gleichen Teilen Eisessig und Essigsäureanhydrid benutzt und bei Siedehitze einige Stunden auf die Methylcellulosen zur Einwirkung gebracht. Die erhaltenen Acetyl-Methylcellulosen zeigen keine Faserstruktur mehr, da sich die Methylcellulosen mit fortschreitender Reaktion im Acetylierungsgemisch lösen. Besonders gut reagieren höher methylierte Produke, während Methylcellulosen, die weniger Methyl enthalten, als etwa einer Hemimethylcellulose entspricht, nur sehr unvollständig oder garnicht acetyliert werden.

Unterbricht man die Acetylierung, sobald sich die Fasern vollständig gelöst haben, so erhält man Produkte, die an den vorher freien Hydroxylen zwar noch nicht vollständig acetyliert sind, aber in ihren Eigenschaften kaum von denen der völlig substituierten Produkte abweichen.

Die Untersuchung der sowohl aus wasserunlöslichen als auch aus wasserlöslichen Methylcellulosen dargestellten, vollständig substituierten Acetyl-Methylverbindungen ergab, daß bei der Reaktion keine Methylabspaltung eintritt; denn der aus dem Methylgehalt der Verbindung berechnete Acetylgehalt stimmt innerhalb der Fehlergrenze der Analysenmethode mit dem gefundenen Wert überein.

Eine Acetylierung der Methylcellulosen allein mit Essigsäureanhydrid ist, wie einige Versuche zeigten, prinzipiell ebenfalls möglich. Es wurde nämlich versucht die aus wasserlöslichen Methylcellulosen herstellbaren durchsichtigen Häute durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid an der Oberfläche zu acetylieren und sie so wasserfest zu machen. Es gelang auch ohne weiteres eine Schicht von acetylierter Methylcellulose auf den Häuten zu erzeugen, doch wird die Wasserfestigkeit dadurch nicht erreicht. Bringt man nämlich eine so behandelte Folie in

Wasser, so diffundiert dieses allmählich durch die äußere Schicht von Acetyl-Methylcellulose hindurch und gelangt zu der im Inneren befindlichen, unveränderten Methylcellulose, wodurch diese stark quillt und die äußere Haut zersprengt.

Die Acetyl-Methylcellulosen lösen sich hoch viskos und praktisch ohne Rückstand in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und scheiden sich aus diesen Lösungen beim Eindunsten in Form von durchsichtigen Folien ab.

Die gebräuchlichste Benzoylierungsmethode für Hydroxylgruppen organischer Verbindungen ist diejenige nach Schotten-Baumann. Die zu benzoylierende Substanz wird, meist in wässriger Lösung mit Benzoylchlorid und Alkali geschüttelt, wobei das Benzoylierungsprodukt ausfällt. Wendet man dieses Verfahren auf die Methylcellulosen an, so tritt zwar eine Benzoylierung ein, aber die erhaltenen Ausbeuten sind sehr gering. Ersetzt man nun nach einer Methode von A. Wohl[8]) das Alkali durch Pyridin und arbeitet in Abwesenheit von Wasser, so gelingt es, zu fast vollständig substituierten Benzoyl-Methylcellulosen zu gelangen und zwar mit einer Ausbeute von fast 100%. Die Faserstruktur der Verbindungen geht bei der Benzoylierung genau wie bei der Acetylierung verloren, da sich die Methylcellulosen auch im Benzoylierungsgemisch allmählich lösen.

Bei der Benzoylierung tritt ebenfalls keine Methylabspaltung ein, wie aus dem Vergleich der berechneten und gefundenen Kohlenstoffwerte folgt.

In der einschlägigen Literatur sind im Laufe der Zeit sehr zahlreiche Verfahren zur Nitrierung der Cellulose beschrieben worden.[9]) Je nach der Zusammensetzung der Nitriersäure, der Temperatur und der Reaktionsdauer gelangt man zu verschieden hoch nitrierten Verbindungen.

Da es bei der Nitrierung der Methylcellulosen nur darauf ankam zu zeigen, ob dabei eine Methylabspaltung eintritt oder nicht, wurde ein bestimmtes Verfahren ausgewählt und auf Hemimethylcellulose einerseits und auf eine wasserlösliche Methylcellulose andererseits angewandt.

Bei der Nitrierung der Hemimethylcellulose wurden Produkte mit annähernd sechs besetzten Stellen pro C_{12} erhalten und es trat nur eine geringfügige Methylabspaltung ein. Bei den wasserlöslichen Produkten dagegen wurden Methylgruppen in erheblichem Maße abgespalten, so daß eine genaue Bestimmung der pro C_{12}-Gruppe besetzten Stellen nicht möglich war. Eine Ueberschlagsrechnung ergab, daß etwa 5,5

[8]) Zeitschr. f. Angewandte 1913, 26, 440.
[9]) Vergl. K. Heß: Chemie der Cellulose.

der 6 möglichen Stellen im Molekül durch Methyl- und Nitrogruppen besetzt waren, und daß bei der Nitrierung je nach den Versuchsbedingungen etwa 15 bis 25% des Methyls abgespalten wurden.

Es zeigte sich ferner, daß bei der Nitrierung der wasserlöslichen Methylcellulosen der größte Teil des Ausgangsmaterials in der Nitriersäure aufgelöst wird und nach beendeter Reaktion beim Verdünnen derselben wieder ausfällt. Das in Lösung gehen der Methylcellulose ist wohl auf einen teilweisen Abbau, bezw. auf eine Verkleinerung des Moleküls zurückzuführen, da der, in der Nitriersäure gelöste Anteil in organischen Lösungsmitteln eine geringere Viskosität zeigt als der nicht in Lösung gegangene. Methyl- und Stickstoffgehalt stimmen bei beiden Anteilen genau überein.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Natrium-Cupricellulose.

Ausgangsmaterial bei den Versuchen waren meist gereinigte und gebleichte Ramiefasern mit einem Wassergehalt von 7%. Vor der Verwendung wurden die Fasern in 0,5 bis 1 cm lange Enden zerschnitten.

Auf 10 g lufttrockene Ramiefasern kamen 200 ccm etwa 4-normaler Natronlauge zur Verwendung. Die Fasern wurden mit der Lauge gleichmäßig durchtränkt, worauf Kupferhydroxyd in einer Menge von 3 g pro 10 g Cellulose zugegeben wurde. Nachdem das Ganze etwa eine Stunde lang gut durchgeschüttelt worden war, wobei die hellblaue Farbe des Reaktionsgemisches sehr bald in ein tiefes Dunkelblau überging, wurde unter einer Handpresse abgepreßt und die abgepreßte Lauge mit normaler Schwefelsäure titriert, um die in den Fasern verbliebene Alkalimenge zu bestimmen. Setzt man zum Zweck dieser Berechnung

das Molekulargewicht der Cellulose mit $C_{12}H_{20}O_{10}$=324 an, so errechnet sich das molekulare Verhältnis von Natriumhydroxyd zu Cellulose nach der Gleichung:

$$\frac{\text{Cellulosemenge}}{324} : \frac{\text{Na(OH)-Gehalt der Fasern}}{40} = 1 : X$$

Durch verschieden starkes Abpressen hat man es in der Hand den Alkaligehalt der Natrium-Cupricellulose weitgehend zu verändern, wobei unter Alkaligehalt, wie schon oben erwähnt, die Summe der in der Natrium-Cupricellulose chemisch gebundenen und der überschüssig adsorbierten Natronlauge verstanden werden soll.

Bei der Herstellung von Natrium-Cupricellulosen, die auf eine C_{12}-Gruppe etwa 15 Mole Alkali und mehr enthalten, wird der Ramiefaser direkt die dafür berechnete Menge Natronlauge zugesetzt, so daß man sich das Abpressen des Reaktionsproduktes ersparen kann. Diese Methode ist auf Natrium-Cupricellulosen mit geringerem Alkaligehalt aber nicht anwendbar, da die theoretisch erforderliche Menge Natronlauge infolge zu geringen Volumens nicht ausreichen würde, um ein gleichmäßiges Durchreagieren des Reaktionsgemisches zu gewährleisten.

2. Methylierung mit Dimethylsulfat.

a) Allgemeines.

Zur Methylierung wurde die Natrium-Cupricellulose in Wasser suspendiert, und zwar gelangten auf 10 g wasserfreie Cellulose 700 ccm Wasser zur Anwendung. Das Wasser wurde vorher auf 10 bis 15° abgekühlt, damit die Temperatur während der Methylierung nicht zu hoch stieg und dadurch Zersetzung der Natrium-Cupricellulose erfolgen würde. Darauf wurde die erforderliche Menge Dimethylsulfat auf einmal zugegeben und das Ganze stark geschüttelt. Während der Reaktion ging die dunkelblaue Farbe der Fasern allmählich in Hellblau über. Nach beendeter Methylierung wurden die Fasern scharf abgesaugt und in ein Gemisch von Alkohol und Salzsäure eingetragen. Auf 10 g Cellulose kamen etwa 200 ccm Alkohol und 10 ccm konzentrierte Salzsäure zur Verwendung. Ist der zu erwartende Methylgehalt des Reaktionsproduktes nicht höher als etwa 6%, so ist es vorteilhaft, die Fasern vor der Behandlung mit alkoholischer Säure erst zweimal mit Wasser durchzuquirlen, dann einmal mit Alkohol zu waschen

und erst dann in die alkoholische Säure einzutragen. — An Stelle der alkoholischen Säure wurde bei einigen Produkten zur Herauslösung des Kupfers die gleiche Menge einer konzentrierten, wässerigen Magnesiumsulfatlösung benutzt, der pro 10 g Cellulose etwa 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt worden waren. — Sobald sich das Kupfer aus den Fasern herausgelöst hatte, wurden sie stark abgepresst und drei bis vier Stunden mit Methanol extrahiert. Das Trocknen der gereinigten Produkte erfolgte bei 110 bis 115°.

b) Hemimethylcellulosen.

Zur Darstellung der Hemimethylcellulosen, d. h. solcher Methylcellulosen, die etwa eine Methylgruppe auf 12 Cellulosekohlenstoffatome enthalten, wurde eine Natrium-Cupricellulose mit einem Alkaligehalt von 7 bis 10 Molen pro $C_{12}H_{20}O_{10}$ angewandt, während die Menge des Dimethylsulfats zwischen 6 und 7 Molen lag. Die Methylierungsdauer betrug 50 bis 60 Minuten.

Tabelle II.

Hemimethylcellulosen.

	Cellulosemenge (wasserfrei)	Alkali	Dimethyl-sulfat	Reaktions-dauer	% CH_3
1.	30 g	10 Mol	6 Mol	60 Minuten	3,81
2.	30 g	10 „	7 „	60 „	4,65
3.	10 g	7,5 „	7 „	50 „	4,41
4.	15 g	7 „	6 „	60 „	4,03
5.	10 g	7 „	6 „	55 „	4,10

Tabelle II gibt eine Uebersicht über einige der erhaltenen Hemimethylcellulosen und die angewandten Alkali und Dimethylsulfatmengen. Die Methylbestimmungen wurden nach der Methode von Zeisel-Vieboeck[10]) ausgeführt.

Der Einfluß der Reaktionsdauer auf den Methylgehalt des Endproduktes wurde an Beispiel 3 der Tabelle II untersucht. Es wurde nämlich, als im Methylierungsgemisch keine Oeltröpfchen von Methylsulfat mehr zu erkennen waren und das Produkt anfing, hellblau zu werden (nach etwa 30 Minuten), eine Probe entnommen und aufgearbeitet. Der Methylgehalt ergab

[10]) Vieboeck B. 1930, Bd. II, p. 3207.

sich zu 3,56% CH_3, was einen Unterschied von 0,85% gegenüber dem des Endproduktes bedeutet.

Die Hemimethylcellulosen sind in Wasser unlöslich. Auch in organischen Lösungsmitteln zeigen sie keine Löslichkeit. Von Schweizers Reagenz werden sie gelöst, doch offenbar langsamer als Cellulose selbst.

c) Teilweise wasserlösliche Methylcellulosen.

Erhöht man bei der Methylierung die Dimethylsulfatmenge auf etwa 9 Mol, so gelangt man, bei Verwendung einer Natrium-Cupricellulose mit einem Alkaligehalt von annähernd 10 Molen, zu Methylcellulosen, die die Eigenschaft besitzen in Wasser teilweise löslich zu sein. Bei der Darstellung dieser

Tabelle III.

Teilweise lösliche Methylcellulosen.

	Cellulosemenge (wasserfrei)	Alkali	Dimethyl-sulfat	Reaktions-dauer	% CH_3
1.	20 g	11 Mol	10,5 Mol	30 Minuten	6,30
2.	20 g	10 „	9,5 „	80 „	6,83
3.	5 g	10 „	9,0 „	80 „	7,0
4.	5 g	9 „	8,7 „	80 „	7,16

Produkte muß die Reaktionsdauer auf etwa 80 Minuten erhöht werden, um den erforderlichen Methylgehalt zu erreichen. Da diese Methylcellulosen vor der Entkupferung nicht mehr mit Wasser gewaschen werden dürfen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, sie wenigstens einmal mit 50%igem Alkohol durchzuarbeiten, ehe sie in die alkoholische Säure eingetragen werden. Man erreicht dadurch erstens eine teilweise Reinigung, zweitens wird aber auch vermieden, daß den Fasern zuviel Wasser anhaftet und sie in der alkoholischen Säure teilweise verschleimen. In der Tabelle III sind einige der ausgeführten Versuche vermerkt. Das erste Beispiel zeigt den Einfluß der Reaktionsdauer, da in diesem Falle ein in Wasser fast unlösliches Produkt mit geringem Methylgehalt entstand, obwohl den Alkali- und Dimethylsulfatmengen nach eine höher methylierte, gut lösliche Methylcellulose hätte entstehen müssen.

Von Produkt 1 und 2 wurden Glukosidspaltungen nach Irwine und Hirst ausgeführt.

Spaltung von Produkt 1.

8 g wasserfreie Substanz wurden mit 106 ccm 1%iger methylalkoholischer Salzsäure im fortdauernd bewegten Einschlußrohr 65 Stunden lang mittels eines Oelbades auf etwa 130° erhitzt. Bei dieser Behandlung ging die Methylcellulose entweder vollständig oder bis auf einen sehr geringen Rückstand in Lösung. Vor dem Oeffnen wurden die Rohre des starken Druckes wegen in einer Kältemischung gekühlt. Der unaufgeschlossene Rückstand wurde abgeschleudert, mit Methanol dreimal gewaschen und bei etwa 110° getrocknet.

Die Menge des Rückstandes betrug:
0,15 g = 1,9% des Ausgangsmaterials.

Die Glukosidlösung wurde darauf mit 7 g Silberkarbonat durchgearbeitet, bis sie annähernd neutral reagierte und dann mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Abdunsten des Methanols hinterblieb ein schwach gelb gefärbter Syrup, der bei einem Druck von etwa 0,1 mm und einer Temperatur von 105° mehrere Stunden lang von Wasserspuren befreit wurde. Bei der darauf folgenden Destillation im Hochvakuum wurden zwei Fraktionen genommen.

1. Fraktion: aufgefangen bis 149° (Druck: 0,1 mm)
1,8858 g mit einem Methylgehalt von 16,28% CH_3

2. Fraktion: aufgefangen bis 159° (Druck: 0,08—0,15 mm)
1,3346 g mit einem Methylgehalt von 14,63% CH_3

Rückstand: 4,97 g mit einem Methylgehalt von 11,08% CH_3

Für die Methylbestimmungen der Glukoside ist es zweckmäßig, diese in Wasser zu lösen und einen aliquoten Teil dieser Lösungen zur Untersuchung zu verwenden.

Da die Siedepunkte der einzelnen Glukoside verhältnismäßig weit auseinander liegen (bei 0,1 mm siedet Trimethyl-Methylglukosid bei etwa 110°, Dimethyl-Methylglukosid bei etwa 135°, Monomethyl-Methylglukosid bei etwa 152° und Methylglukosid bei etwa 180°), enthält jede Fraktion und auch der Rückstand nur zwei verschiedene Glukoside. Aus diesem Grunde ist es möglich, mit Hilfe der gefundenen und der für die einzelnen Glukoside berechneten Methylwerte die Mengen der einzelnen Glukoside in den Fraktionen und im Rückstand zu berechnen. Zur Veranschaulichung sei diese Rechnung an der ersten Fraktion hier durchgeführt.

Die errechneten Methylgehalte der einzelnen Glukoside sind wie folgt: Methylglukosid = 7,73% CH_3; Monomethyl-Methylglukosid = 14,40% CH_3; Dimethyl-Methylglukosid =

20,30% CH_3 und Trimethyl-Methylglukosid = 25,45% CH_3. Der Methylgehalt der ersten Fraktion von 16,28% besagt, unter der obigen Voraussetzung — daß nämlich immer nur zwei verschiedene Glukoside in einer Fraktion enthalten sind —, daß ein Gemisch von Di- und Monomethyl-Methylglukosid vorliegt. Die Differenz von 5,9% zwischen den errechneten Methylwerten dieser beiden Glukoside entspricht einem Gehalt von 100% Dimethyl-Methylglukosid. Die gefundene Differenz zwischen dem Methylgehalt der ersten Fraktion und dem des Monomethyl-Methylglukosids beträgt 1,88% und entspricht demnach nur einem Gehalt von 32,0% Dimethyl-Methylglukosid.

Gewicht der Fraktion: 1,8858 g
32% davon: 0,6030 g Dimethyl-Methylglukosid
Rest = 68%: 1,2828 g Monomethyl-Methylglukosid.

Wie der Methylwert der zweiten Fraktion besagt, enthält auch diese noch einen geringen Prozentsatz Dimethyl-Methylglukosid. Die Rechnung ergibt 3,9% = 0,0521 g. In beiden Fraktionen sind also 0,6551 g enthalten. Die Gesamtausbeute an Glukosiden — Summe von Fraktionen und Rückstand — betrug 8,19 g, so daß also 8% doppelt methylierte Glukosereste in der gespaltenen Methylcellulose enthalten waren. Die anderen Zahlenwerte wurden auf die gleiche Art und Weise errechnet.

Ergebnis: Die Methylcellulose enthielt:
8,0% doppelt methylierte Glukosereste
61,8% einfach methylierte Glukosereste
30,2% nicht methylierte Glukosereste.

Spaltung von Produkt 2.

Gespalten wurden 8 g wasserfreie Substanz wie bei Produkt 1.

Die Menge des unaufgeschlossenen Rückstandes betrug:
0,0200 g = 0,25% des Ausgangsmaterials.

1. Fraktion: aufgefangen bis 151° (Druck: 0,1 bis 0,2 mm)
1,2742 g mit einem Methylgehalt von 17,53% CH_3

2. Fraktion: aufgefangen bis 165° (Druck: 0,1 mm)
2,1421 g mit einem Methylgehalt von 15,16% CH_3

Rückstand: 5,01 g mit einem Methylgehalt von 11,53% CH_3

Ergebnis: Die Methylcellulose enthielt:
11,1% doppelt methylierte Glukosereste
63,2% einfach methylierte Glukosereste
25,6% nicht methylierte Glukosereste.

Eine allgemeine Diskussion der bei den Spaltungen der Methylcellulosen erhaltenen Ergebnisse befindet sich im allgemeinen Teil der Arbeit in dem Abschnitt, der die Konstitution der Natrium-Cupricellulose behandelt, so daß es sich erübrigt, hier nochmals darauf einzugehen.

Spaltung der Tylose.

Die von der Firma Kalle in Wiesbaden unter dem Namen Tylose in den Handel gebrachte Methylcellulose zeigt etwa die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie das obige Produkt 2. Um sie in ihrer Zusammensetzung mit diesem vergleichen zu können, wurde sie ebenfalls der Glukosidspaltung nach Irwine und Hirst unterworfen.

8 g wasserfreie Tylose wurden, wie bei Produkt 1 angegeben, gespalten und aufgearbeitet. Der Methylgehalt der Tylose betrug 11,8% CH_3.

Die Menge des unaufgeschlossenen Rückstandes ergab sich zu 0,11 g = 1,38% des Ausgangsmaterials.

1. Fraktion: aufgefangen bis 140° (Druck: 0,13 mm)
   2,1921 g mit einem Methylgehalt von 22,12% CH_3

2. Fraktion: aufgefangen bis 153° (Druck: 0,2 mm)
   1,5248 g mit einem Methylgehalt von 19,30% CH_3

3. Fraktion: aufgefangen bis 160° (Druck: 0,1 bis 0,2 mm)
   1,5825 g mit einem Methylgehalt von 17,17% CH_3

Rückstand: 3,015 g mit einem Methylgehalt von 11,68% CH_3

Ergebnis: Die Tylose enthielt:

9,3% dreifach methylierte Glukosereste
41,2% doppelt methylierte Glukosereste
34,7% einfach methylierte Glukosereste
14,7% nicht methylierte Glukosereste.

Der Einfluß der dreifach methylierten Glukosereste auf das Verhalten wässeriger Tyloselösungen bei höherer Temperatur wurde bereits im allgemeinen Teil der Arbeit erörtert.

Wasserunlöslicher Rückstand der Tylose und des Präparates 2.

1,0241 g Tylose wurden mit 200 ccm kochendem Wasser übergossen und 17 Stunden unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen. Das Ungelöste wurde abgeschleudert, dreimal mit Wasser und zweimal mit Alkohol gewaschen.

Der bei 112° getrocknete Rückstand betrug:
0,2096 g = 20,5% vom Ausgangsmaterial.

Eine ausgeführte Methylbestimmung dieses Rückstandes ergab 9,3% CH^3.

1,0330 g der Methylcellulose 2 wurden mit 200 ccm kaltem Wasser etwa 5 Stunden gerührt. Die Weiterverarbeitung erfolgte wie bei der Tylose.

Ungelöster Rückstand: 0,1618 g = 15,65% vom Ausgangsmaterial mit einem Methylgehalt von 6,63% CH_3.

Kupferzahl der Methylcellulose 2.

2,5 g der Methylcellulose 2 wurden in 250 ccm Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit 100 ccm einer siedenden Fehlingschen Lösung versetzt. (Die Fehlingsche Lösung wurde so hergestellt, daß 69,3 g kristallisiertes Kupfersulfat in einem Liter Wasser gelöst wurden. Getrennt davon wurde eine Lösung von 346 g Seignettesalz und 100 g Natriumhydroxyd in 1000 ccm Wasser bereitet. Vor der Verwendung wurden gleiche Teile beider Lösungen zusammengegeben.) Nachdem das Ganze genau 15 Minuten im Sieden gehalten worden war, wurde sofort auf einem Glasfilter abgesaugt und der Rückstand nach mehrmaligem Waschen mit heißem Wasser, mit 25 ccm einer Lösung von 50 g Ferrisulfat in einem Gemisch von 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 800 ccm Wasser übergossen. Das gesondert aufgefangene Filtrat wurde mit dem noch benötigten Waschwasser vereinigt und mit $^1/_{10}$ normaler Kaliumpermanganatlösung titriert.

1 ccm $^1/_{10}$ normaler Permanganatlösung entspricht 5,6 mg Eisen; 1 mg Eisen entspricht 1,14 mg Kupfer.

Unter Kupferzahl versteht man die Anzahl Gramm Kupfer, die von 100 g Substanz aus einer Fehlingschen Lösung in Form von Kupferoxydul abgeschieden werden.

Bei der Titration wurden 0,34 ccm $^1/_{10}$ normaler Kaliumpermanganatlösung verbraucht, entsprechend einer Kupferzahl von 0,1.

Zum Vergleich wurden 2 g Ramiefasern, die zur Herstellung der Methylcellulose 2 gedient hatten, genau so behandelt und ergaben einen Verbrauch von 2,6 ccm $^1/_{10}$-normaler Kaliumpermanganatlösung, woraus sich die Kupferzahl zu 0,8 errechnete.

Viskositätsmessungen an Methylcellulose 1 und 2.

Die Messungen wurden an 2%igen Lösungen in Kupferoxyd-Ammoniak im Vergleich zu einer solchen von Ramiefaser ausgeführt. Außerdem wurde noch eine 1%ige wässerige Lösung von Produkt 2 gemessen, die durch Abschleudern von den ungelösten Fasern befreit worden war. Da sich die Methylcellulosen nur langsam in Kupferoxyd-Ammoniak lösen, wurden sämtliche Lösungen durch fünfstündiges Schütteln hergestellt, um gleiche Versuchsbedingungen zu haben, da die Viskositäten durch das Schütteln etwas abnehmen. Gemessen wurde die Ablaufdauer durch eine Kapillare in Sekunden im Vergleich zu Wasser. Die Apparatur, sowie die verschiedenen Lösungen befanden sich in einem Thermostaten bei einer Temperatur von 20,5°.

Ergebnisse: Mittelwerte aus 10 Messungen:

Wasser:	12,5	Ramie:	97,0
Produkt 1:	144,0	Produkt 2:	198,0

Produkt 2 in Wasser: 377,0.

Bestimmungen des Mindestmethylgehaltes für wasserlösliche Methylcelllulosen.

Die Versuchsreihe wurde so ausgeführt, daß je 5 g wasserfreie Ramiefasern in Natrium-Cupricellulose mit einem Alkaligehalt von 10 Molen pro $C_{12}H_{20}O_{10}$ übergeführt wurden und mit steigenden Mengen Dimethylsulfat in wässeriger Phase zur Methylierung kamen. Um dabei die Gewißheit zu haben, daß alles Methylsulfat verbraucht war, wurde das Reaktionsgemisch nach Eintritt einer gleichmäßigen, hellblauen Farbe noch 30 Minuten weitergeschüttelt. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgte

Tabelle IV.

Eintritt der Wasserlöslichkeit bei Methylcellulosen.

	Alkali	Dimethylsulfat	Reaktionsdauer	% CH_3	Löslichkeit
1.	10 Mol	6 Mol	120 Minuten	4,2	nicht
2.	10 „	7 „	110 „	5,9	schlecht
3.	10 „	8 „	105 „	6,36	quellbar
4.	10 „	9 „	80 „	7,0	gut

unter Verwendung von alkoholischer Salzsäure. — Daß bei den geringen Dimethylsulfatzusätzen die Reaktionszeit am größten ist, beruht darauf, daß der stärkere Alkaliüberschuß gegen Ende der Reaktion die Hydrolyse und damit das Hellblau werden der Natrium-Cupricellulose verzögerte. — Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle IV verzeichnet.

d) Vollständig wasserlösliche Methylcellulosen.

Zur Darstellung der in Wasser vollständig löslichen Methylcellulosen wurde eine Natrium-Cupricellulose verwendet, die 16 Mol Alkali pro $C_{12}H_{20}O_{10}$ enthielt. Entsprechend wurde die Methylsulfatmenge auf 15 Mol erhöht, während die Reaktionsdauer, wie bei den teilweise wasserlöslichen Methylcellulosen, etwa 80 Minuten betrug. Nach beendeter Methylierung wurden die Fasern schnell auf einem Leinenfilter abgesaugt und sofort in absoluten Alkohol gebracht, der in einer Menge von 200 ccm pro 10 g Cellulose verwandt wurde. Nachdem die Fasern entquollen waren, wurden sie in alkoholische Säure eingetragen und, wie oben beschrieben, weiterverarbeitet.

Die Darstellung der Natrium-Cupricellulose erfolgte bei diesen Produkten so, daß man der Cellulose gerade die theoretisch erforderliche Menge einer etwa 4-normalen Natronlauge zusetzte. (Etwa 400 ccm auf 30 g Cellulose.)

Tabelle V enthält die Versuchsdaten für die Herstellung einiger in Wasser vollständig löslicher Methylcellulosen.

Tabelle V.

Vollständig wasserlösliche Methylcellulosen.

	Cellulosemenge (wasserfrei)	Alkali	Dimethylsulfat	Reaktionsdauer	% CH_3
1.	30 g	16 Mol	15 Mol	80 Minuten	8,03
2.	30 g	16 „	15 „	80 „	7,80
3.	30 g	16 „	15 „	75 „	7,65
4.	30 g	16 „	15 „	85 „	8,30

Die in Beispiel 4 angewandte Reaktionsdauer von 85 Minuten führte zu einer Methylcellulose, die dem Methylgehalt nach einer Monomethylcellulose (8,53% CH_3) sehr nahe kam. In diesem Falle erforderte die Aufarbeitung größte Schnelligkeit, da sonst bei der Abtrennung der methylierten Fasern vom Reaktionsgemisch völlige Quellung und Verschleimung eintrat.

8 g des wasserfreien Produktes 1 wurden der Glukosidspaltung unterworfen.

Der unaufgeschlossene Rückstand betrug:
0,0165 g = 0,2% vom Ausgangsmaterial.

1. Fraktion: aufgefangen bis 143° (Druck: 0,06 bis 0,1 mm)
0,4633 g mit einem Methylgehalt von 18,92% CH_3

2. Fraktion: aufgefangen bis 160° (Druck: 0,1 bis 0,16 mm)
3,3963 g mit einem Methylgehalt von 16,55% CH_3

Rückstand: 4,605 g mit einem Methylgehalt von 11,47% CH_3

Ergebnis: Die Methylcellulose enthielt:
18,8% doppelt methylierte Glukosereste
57,3% einfach methylierte Glukosereste
23,9% nicht methylierte Glukosereste.

e) Stufenweise Methylierung.

Es wurde zunächst durch Methylierung in zwei Stufen, ohne Isolierung des Zwischenproduktes, eine Methylcellulose hergestellt, die einen ähnlichen Methylgehalt wie das oben beschriebene Produkt 1 der Tabelle V hatte.

15 g wasserfreie Ramiefasern wurden nach bekannter Methode in Natrium-Cupricellulose mit einem Alkaligehalt von 7 Mol pro C_{12} übergeführt. Nach Zugabe der erforderlichen Menge Wasser (1050 ccm) wurde mit 6 Molen Dimethylsulfat 60 Minuten lang methyliert und das Reaktionsprodukt nach beendeter Methylierung auf 160 g abgepreßt. Eine entnommene Probe ergab nach ihrer Aufarbeitung und Reinigung einen Methylgehalt von 4,03% CH_3. Der Preßkuchen wurde nun mit 300 ccm einer 4,4-normalen Natronlauge durchgeschüttelt und nach einer Stunde auf etwa 246 g abgepreßt. Durch Titration der abgepreßten Lauge konnte der Alkaligehalt der Fasern zu 13,7 Mol pro $C_{12}H_{20}O_{10}$ berechnet werden. Die nach der ersten Methylierung hellblaue Farbe der Fasern war durch die Behandlung mit Natronlauge wieder in ein tiefes Dunkelblau übergegangen, ein Beweis dafür, daß die entstandene Methylcellulose in ihr Natrium-Cuprisalz übergeführt worden war. Nach Zusatz von 7 Molen Dimethylsulfat und 1000 ccm Wasser wurde weitere 60 Minuten methyliert und das Reaktionsprodukt nach der beschriebenen Methode mit Alkohol aufgearbeitet. Der Methylgehalt wurde zu 7,80% CH_3 bestimmt; das Produkt war in Wasser ohne Rückstand löslich.

8 g der wasserfreien Substanz ergaben bei der Spaltung nach Irwine und Hirst folgendes Ergebnis:

Der unaufgeschlossene Rückstand betrug:
0,0300 g = 0,4% des Ausgangsmaterials.

1. Fraktion: aufgefangen bis 154° (Druck: 0,2 mm)
0,9214 g mit einem Methylgehalt von 18,60% CH_3

2. Fraktion: aufgefangen bis 160° (Druck: 0,1 mm)
1,5071 g mit einem Methylgehalt von 16,58% CH_3

Rückstand: 5,8550 g mit einem Methylgehalt von 12,22% CH_3

Ergebnis: Die Methylcellulose enthielt:
14,6% doppelt methylierte Glukosereste
62,3% einfach methylierte Glukosereste
23,1% nicht methylierte Glukosereste.

Nach der oben beschriebenen Methode der doppelten Methylierung wurde, unter Isolierung des Zwischenproduktes, eine Dimethylcellulose hergestellt. Das Zwischenprodukt, eine Methylcellulose mit einem Methylgehalt von 7,4% CH_3 wurde nach dem Verfahren für vollständig wasserlösliche Methylcellulosen hergestellt, isoliert, gereinigt und dann in das Natrium-Cuprisalz übergeführt. Dabei wurden, um die Quellung in der 4-normalen Natronlauge zu vermeiden, dieser pro 100 ccm etwa 30 g fein gepulvertes, kristallisiertes Natriumsulfat zugesetzt. Da mit einem Alkaligehalt von 30 Molen pro $C_{12}H_{20}O_{10}$ methyliert wurde, brauchte nur die theoretisch erforderliche Menge Lauge, in der das Natriumsulfat gelöst war, mit der nötigen Menge Kupferhydroxyd (3 g pro 10 g Methylcellulose) zusammen zu der Methylcellulose zugegeben zu werden. Zur Ueberführung der Methylcellulose in ihr Natrium-Cuprisalz wurde das Ganze 45 Minuten geschüttelt, wobei sich zu Beginn der Reaktion eine leichte Quellung der Fasern bemerkbar machte, die aber allmählich zurückging. Nach beendeter Reaktion — die Fasern waren infolge der Entstehung der Natrium-Cupri-Methylcellulose dunkelblau geworden — wurden auf 10 g Methylcellulose 750 ccm einer gesättigten Natriumsulfatlösung zugegeben und das Ganze auf etwa 0° abgekühlt, wobei ein großer Teil des Natriumsulfats auskristallisierte. Nach Zugabe von 28 Molen Dimethylsulfat und 80 Minuten langem methylieren wurden die abgesaugten Fasern in ein 100° heißes Gemisch von 500 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Salzsäure pro 10 g Ausgangsamterial eingetragen. Nach beendeter Herauslösung des Kupfers wurden die abgetrennten Fasern im Dampftrichter mit viel kochendem Wasser gewaschen

nud dann bei etwa 115° getrocknet. Die Fasern dürfen, bevor sie vollständig trocken sind, nicht unter etwa 80° abgekühlt werden, da sonst sofort vollständige Quellung eintritt, wodurch die Faserstruktur verloren geht. Der beschriebene Versuch wurde mit 15 g Methylcellulose ausgeführt.

Die nach diesem Verfahren hergestellte Dimethylcellulose hatte einen Methylgehalt von 16,75% CH_3 (Theorie: 15,8%) und wurde der Glukosidspaltung nach Irwine und Hirst unterworfen.

8 g wasserfreie Substanze lieferten bei der Spaltung folgendes Ergebnis:

Unaufgeschlossen war praktisch nichts.

1. Fraktion: aufgefangen bis 123° (Druck: 0,07 mm)
   5,4140 g mit einem Methylgehalt von 22,6% CH_3

2. Fraktion: aufgefangen bis 156° (Druck: 0,14 mm)
   1,9490 g mit einem Methylgehalt von 19,7% CH_3

Rückstand: 1,73 g mit einem Methylgehalt von 14,5% CH_3

Ergebnis: Die Methylcellulose enthielt:

26,5% dreifach methylierte Glukosereste
52,5% doppelt methylierte Glukosereste
21,0% einfach methylierte Glukosereste.

Der Gehalt an dreifach methylierten Glukoseresten bewirkt, genau wie bei der sogenannten Tylose, daß die wässerigen Lösungen dieser hoch methylierten Produkte nicht hitzebeständig sind, sondern bei höherer Temperatur ausflocken.

3. Methylierung mit Methylchlorid und Methylbromid.

1 g Cellulose wurde in Natrium-Cupricellulose mit einem Alkaligehalt von 10 Mol pro C_{12} übergeführt, das Reaktionsprodukt fein zerfasert und locker in ein mit Heizmantel versehenes Rohr gefüllt. Den Heizmantel durchströmte Wasser von 60 bis 70°. Ueber die Natrium-Cupricellulose wurde unter einem Ueberdruck von ⅓ Atm. ein langsamer Strom von Methylchlorid geleitet. Nach 11 Stunden wurde das braun verfärbte Produkt (CuO-Abscheidung) mit Wasser gewaschen, mit alkoholischer Salzsäure entkupfert und mit Methanol 3 Stunden extrahiert. Die bei 112° getrocknete, in Wasser gut lösliche Methylcellulose ergab einen Methylgehalt von 6,79% CH_3.

Zur Methylierung mit Methylbromid wurden 5 g Cellulose in Natrium-Cupricellulose mit einem Alkaligehalt von 12,7 Mol pro $C_{12}H_{20}O_{10}$ übergeführt. Nach Zusatz von 72 g einer 20%igen benzolischen Lösung von Methylbromid (10 Mol) und 150 ccm Wasser wurde bei etwa 40° 15 Stunden lang geschüttelt. Reinigung und Aufarbeitung des braun-schwarzen Reaktionsproduktes erfolgte wie im vorigen Beispiel. Die erhaltene Methylcellulose war in Wasser unlöslich und enthielt 6,19% CH_3.

4. Methylierung über das Tallium-Cuprisalz.

a) Ausgangsmaterial.

Die ausgeführten Versuche befaßten sich lediglich mit der Weitermethylierung von Methylcellulosen über ihr Tallium-Cuprisalz.

Dieses wurde so hergestellt, daß auf 30 g einer lufttrockenen Methylcellulose mit einem Methylgehalt von 3,8% CH_3, 24 g Kupferhydroxyd und 1500 ccm 25%iges Ammoniak solange unter starkem Schütteln zur Einwirkung kamen, bis die Methylcellulose vollständig in Lösung gegangen war. Diese Lösung wurde darauf in einem großen Mörser mit einer Lösung von 47 g Tallonitrat in 600 ccm Wasser gut durchgearbeitet (die entstehende Gallerte muß gut zerquetscht werden). Es entstand dabei ein tief blau gefärbtes, gallertartiges Produkt, das unter der Presse bei etwa 300 Atm., von der flüssigen Phase befreit, in eine harte, trockene Masse überging. Ein Teil dieses Preßkuchens wurde gepulvert, mit Wasser durchfeuchtet und nochmals bei dem gleichen Druck gepreßt, um die letzten Verunreinigungen zu entfernen. Das fein gepulverte Produkt konnte nach 24stündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure zur Analyse verwendet werden. Diese Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

0,9527 g der Tallium-Cupri-Methylcellulose wurden mit 20 ccm normaler Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Zersetzung eingetreten war. Der verbleibende Rückstand von Methylcellulose wurde auf einem Glasfilter abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und bei 115° getrocknet.

Rückstand: (Methylcellulose)
0,5130 g = 0,00153 Mol (das Molekulargewicht des Ausgangsmaterials betrug etwa 336).

In das saure Filtrat von der Methylcellulose wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und das ausgefallene Kupfersulfid als Kupferoxyd zur Wägung gebracht.

Kupfer: 0,1552 g CuO = 0,100 g Cu = 0,00157 Mol.

Im Filtrat von Kupfersulfid wurde, nach Austreibung des gelösten Schwefelwasserstoffs durch längeres Kochen, die Menge des Talliums durch zurücktitrieren der schwefelsauren Lösung mit normaler Kalilauge bestimmt. Es wurden dabei 18,47 ccm der Lauge verbraucht, so daß also 1,53 ccm der anfangs zugegebenen normalen Schwefelsäure bei der Neutralisation des Talliumhydroxyds verbraucht worden waren.

Tallium: 1,53 ccm normaler Schwefelsäure enthalten 0,075 g H_2SO_4. Diese Menge entspricht 0,3115 g Tallium = 0,001525 Mol.

Es kommen also auf e i n e C_{12}-Gruppe der Tallium-Cupri-Methylcellulose 1,03 Atome Kupfer und ein Atom Tallium. Daraus errechnet sich ein Molekulargewicht von 603. Das Ausgangsmaterial enthielt 3,8% = 12,75 g CH_3 auf eine C_{12}-Gruppe. Daraus würde sich für die Tallium-Cupri-Methylcellulose ein Methylgehalt von 2,12% CH_3 berechnen. Die ausgeführte Methylbestimmung ergab einen Wert von 2,22% CH_3.

b) Methylierung.

Die Methylierung wurde so ausgeführt, daß man dem Tallium-Cuprisalz die gleiche Menge Tallium, die es enthält, in Form von 15%iger Talliumhydroxydullösung zusetzte. Ferner kamen 2,5 Mol Methyljodid (berechnet auf Methylcellulose) und 50 ccm Wasser pro 2 g Methylcellulose zur Verwendung. Das Ganze wurde 16 Stunden lang bei einer Temperatur von 42° stark geschüttelt. Zur Ausführung des Versuches wurden 3,7 g der oben beschriebenen Tallium-Cupri-Methylcellulose angewandt, was einer Menge von 2 g Methylcellulose entspricht. Man erhielt nach beendeter Methylierung eine braun-gelbe, viskose Lösung, die vom Talliumjodür abgesaugt und zur Entfernung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Da sich ein großer Teil des Talliumjodürs nicht absaugen liess, enthielt die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung neben Kupfersulfid auch das Sulfid des Talliums. Seide Sulfide waren zum Teil kolloidal gelöst. Nach langwierigen Filtrationen durch gehärtete Filter gelang es, einen kleinen Teil der Lösung von dem größten Teil der Verunreinigungen zu trennen, und aus ihr mit Methanol die Methylcellulose auszufällen. Nachdem das Pro-

dukt nochmals aus seiner wässrigen Lösung mit Methanol gefällt worden war, wurde es bei 115° getrocknet. Es war in Wasser gut löslich, enthielt aber noch deutlich nachweisbare Mengen Kupfer und Tallium. Sein Methylgehalt ergab sich zu 7,23% CH_3.

5. Ester der Methylcellulosen.

a) Acetyl-Methylcellulosen.

Zur Acetylierung der Methylcellulosen wurde auf 2 g der lufttrockenen Substanz ein Gemisch von 25 ccm Eisessig und 25 ccm Essigsäureanhydrid verwendet, bei einer Reaktionstemperatur von 135°. Die Aufarbeitung erfolgte so, daß man nach beendeter Reaktion das stark viskose Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren in Wasser eingoss (für 2 g Ausgangsmaterial etwa 500 ccm Wasser) und die ausgefallenen Acetyl-Methylcellulosen 10 bis 12 mal mit kochendem Wasser behandelte. Nach dem Trocknen bei 115° wurde der Methyl- und Acetylgehalt bestimmt.

Tabelle VI.

Acetyl-Methylcellulosen.

	Ausgangsmaterial	Reaktionsdauer	% CH_3	% Acetyl berech.	% Acetyl gefund.	Methyl+Acetylgruppen pro C_{12}
1.	6,40% CH_3	30 Minuten	5,0	21,9	21,9	3,8
2.	6,40% „	2 Stunden	4,36	31,9	30,5	5,3
3.	6,68% „	4 „	4,34	35,1	33,1	6,0
4.	7,64% „	4 „	5,02	34,2	33,8	6,0
5.	4,65% „	4 „	3,00	35,5	36,1	5,5
6.	4,65% „	4½ „	3,02	35,1	36,0	5,5

Kennt man den Methylgehalt des Ausgangsmaterials und den des Endproduktes, so läßt sich daraus die Anzahl der aufgenommenen Acetyreste berechnen. Man berechnet zunächst das Moekulargewicht der Acetyl-Methylcellulose nach folgender Gleichung:

$$\frac{\text{Gramm Methyl pro Mol Ausgangsmaterial}}{\text{Molekulargewicht des Endproduktes}} = \frac{\%\ CH_3 \text{ des Endproduktes.}}{100}$$

Aus der Differenz des so gefundenen neuen Molekulargewichtes und dem Molekulargewicht des Ausgangsmaterials erhält man dann die Anzahl der Acetylgruppen, wenn man sie durch das Molekulargewicht des Acetylrestes dividiert.

Die Acetylbestimmungen wurden durch Verseifung mit Natronlauge nach einer Methode von E. Knoevenagel und K. König[11]) ausgeführt. Die Fehlergrenze dieser Methode soll bis zu 2% betragen.

Aus den in Tabelle VI zusammengestellten Beispielen geht deutlich der Einfluß der Reaktionsdauer hervor. Ueber Löslichkeit und Filmbildung der Produkte wird an späterer Stelle berichtet.

b) Benzoyl-Methylcellulosen.

Bei der Benzoylierung der Methylcellulosen wurde so verfahren, daß man sie mit 16 Molen Pyridin (berechnet auf Methylcellulose) und mit einer Lösung von 10 Molen Benzoylchlorid in Nitrobenzol vermischte (auf 2 g Methylcellulose etwa 10 ccm Nitrobenzol), wobei eine sehr starke Erwärmung eintrat. Das Ganze wurde darauf 4 bis 5 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt und von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab gut durchgearbeitet. Der grösste Teil der Methylcellulose ging dabei in Lösung. Nach beendeter Reaktion wurde dem Reaktionsgemisch soviel Chloroform zugegeben, daß eine klare, viskose Lösung entstand. Nachdem diese mit etwa der dreifachen Menge Alkohol vorsichtig überschichtet worden war, wurde kräftig geschüttelt, wodurch es gelang, das Reaktionsprodukt in Form feiner weiß-gelber Flocken zu erhalten. Die Flocken wurden darauf durch zweimaliges Dekantieren mit Alkohol von dem größten Teil des Nitrobenzols und Chloroforms befreit, wodurch sie ihre klebrige Beschaffenheit verloren. Das nunmehr scharf abgesaugte Produkt wurde im Mörser fünfmal mit Alkohol durchgearbeitet und darauf bei 115° getrocknet.

Der Benzoylgehalt konnte genau wie bei den Acetyl-Methylcellulosen aus dem Methylwert des Ausgangsmaterials und dem des Endproduktes berechnet werden. Die analytische Bestimmung des Benzoylgehaltes erfolgte durch Feststellung des Kohlenstoffgehaltes, da dieser mit Eintritt der Benzoylgruppen erheblich steigt und daher einen Rückschluß auf die Anzahl der aufgenommenen Benzoylgruppen gestattet. Die Kohlenstoffbestimmungen wurden nach der Methode der nassen Verbrennungen durch Oxydation mit

[11]) Vergl. K. Heß: Chemie der Cellulose.

Chromsäure ausgeführt. Eine Uebersicht über die dargestellten Produkte ist in Tabelle VII enthalten. Löslichkeit und Filmbildungsvermögen der Benzoyl-Methylcellulosen werden an späterer Stelle behandelt.

Tabelle VII.

Benzoyl-Methylcellulosen.

	Ausgangsmaterial	Reaktionsdauer	% CH_3	% Kohlenstoff berech.	% Kohlenstoff gefund.	Methyl + Benzoylreste pro C_{12}
1.	4,65% CH_3	4 Stunden	1,99	65,4	65,3	5,4
2.	4,65% CH_3	5 „	1,90	66,1	66,3	5,7
3.	8,03% CH_3	4 „	3,80	65,1	63,3	5,7
4.	8,03% CH_3	5 „	3,90	64,6	64,4	5,5

c) Nitro-Methylcellulosen.

Die Nitrierung der Methylcellulosen wurde so ausgeführt, daß die Fasern in ein eiskaltes Gemisch von drei Volumenteilen Salpetersäure von der Dichte 1,52 und einem Volumenteil Schwefelsäure von der Dichte 1,84 unter starkem Rühren eingetragen wurden (auf 2 g Methylcellulose 90 ccm Nitriersäure). Man ließ das Ganze sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmen und dann 20 bis 25 Stunden stehen. Nach beendeter Reaktion wurden die Fasern auf einem Glasfilter abgesaugt und fünf- bis sechsmal mit je 100 ccm Wasser auf 2 g Ausgangsmaterial ausgekocht. Vor dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ist es vorteilhaft, den Fasern durch zweimaliges Durcharbeiten mit Alkohol den größten Teil des Wassers zu entziehen.

Um bei der Nitrierung der wasserlöslichen Methylcellulosen den in der Nitriersäure gelösten Anteil zu gewinnen, wurde so verfahren, daß man, nach Abtrennung der nicht in Lösung gegangenen Fasern, die Nitriersäure in zerstoßenes Eis eingoß und das ausgefallene Produkt in der Zentrifuge abschleuderte. (Auf 90 ccm Nitriersäure kamen etwa 500 ccm Eis zur Anwendung.) Darauf wurde im Zentrifugenglas etwa fünf- bis sechsmal mit etwa 20 bis 25 ccm kaltem Wassers aufgeschlämmt und jedesmal kräftig abgeschleudert. Verwendet man zur Reinigung, wie bei den anderen Produkten, kochendes Wasser, so sintert das Präparat zusammen und ein wei-

teres Auswaschen ist nicht mehr möglich. Auch mit Alkohol darf das Produkt nicht behandelt werden, da es sich fast vollständig in diesem löst.

Bei der Nitrierung der Hemimethylcellulose wurde die Anzahl der aufgenommenen Nitrogruppen wieder aus dem Methylgehalt des Ausgangsmaterials und dem des Endproduktes berechnet. Bei den wasserlöslichen Methylcellulosen führte diese Methode wegen der erfolgten Methylabspaltung zu unmöglichen Werten. Die Stickstoffbestimmungen wurden nach einer Methode von Lunge-Berl[12]) ausgeführt, wobei der Stickstoff als Stickstoffoxyd bestimmt wird.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle VIII zusammengestellt. Wären in der löslichen Methylcellulose 3 die noch freien Hydroxylgruppen alle durch Nitrogruppen bestzt, so müßte das Endprodukt einen Methylgehalt von 4,88% CH_3 besitzen. Wären dagegen nicht alle freien Hydroxylgruppen besetzt, so würde der Methylgehalt höher sein. Der gefundene, tiefere Methylgehalt beweist also, daß bei der Nitrierung eine Abspaltung von Methylgruppen eingetreten ist.

Tabelle VIII.

Nitro-Methylcellulosen.

	Ausgangsmaterial	Reaktionsdauer	% CH_3	% Stickstoff berech.	% Stickstoff gefunden	Methyl + Nitrogruppen pro C_{12}
1.	4,65% CH_3	20 Stunden	2,87	11,9	10,9	5,7
2.	4,65% CH_3	25 „	2,92	11,8	11,0	5,7
3.	7,65% CH_3	20 „	3,63	—	10,26	—
a)	7,65% CH_3	20 „	3,62	—	10,3	—
4.	7,65% CH_3	25 „	4,13	—	10,3	—
a)	7,65% CH_3	25 „	4,14	—	10,3	—

a = in Nitriersäure gelöster Anteil

Der bei der Nitro-Hemimethylcellulose gefundene Stickstoffwert ist etwas zu gering. Die Differenz zwischen errechnetem und gefundenem Stickstoffgehalt ist aber zu groß, um als methodischer Fehler zu gelten; denn die ausgeführten Stick-

[12]) Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1922, Bd. II, p. 1246.

stoffbestimmungen liefern verhältnismäßig genaue Werte. Es folgt daraus, daß auch bei diesen Produkten eine geringe Methylabspaltung bei der Nitrierung eintritt. Wäre nämlich der gefundene Methylwert der beiden Produkte etwas höher, so würde sich daraus ein etwas geringerer Stickstoffgehalt errechnen.

Trägt man bei der Nitrierung der wasserlöslichen Methylcellulosen die Fasern nicht in eiskalte Nitriersäure ein, sondern in solche von Zimmertemperatur, so erfolgt eine noch größere Methylabspaltung während der Reaktion. Die in Beispiel 3 der Tabelle VIII angewandte Methylcellulose ergab nach 20-stündiger Nitrierung ein Produkt, was nur noch 3,17% CH_3 enthielt.

d) Löslichkeit und Filmbildung der Methylcelluloseester.

Löslichkeit und Filmbildungsvermögen der von mir dargestellten Acetyl-, Benzoyl- und Nitro-Methylcelluloseester gehen aus der folgenden Tabelle IX hervor. Die besten Filme, was mechanische Festigkeit und Beständigkeit gegen Wasser anbelangt, liefern die Acetyl-Methylcellulosen. Die Filme wurden so hergestellt, daß man die betreffende Lösung auf einem Uhrglas, bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten ließ.

Tabelle IX.

Löslichkeit und Filmbildung.

Lösungsmittel	Acetyl-Methyl.		Benzoyl-Methyl.		Nitro-Methyl.	
	Löslichkeit	Film	Löslichkeit	Film	Löslichkeit	Film
Aceton	gut	gut	nicht	—	gut	gut
Pyridin	„	„	gut	gut	„	„
Eisessig	„	„	nicht	—	nicht	—
Chloroform	„	„	gut	gut	„	—
Aether+Alkohol 3:1	nicht	—	nicht	—	„	—

II. Ueber eine neue Methode zur Darstellung der Natrium - Cupricellulose.

Allgemeiner Teil.

Um bei der Darstellung der Natrium-Cupricellulose die Anwendung des umständlich herzustellenden Kupferhydroxyds zu vermeiden, wurde versucht, Kupfersalze an seiner Stelle zu verwenden und das aus diesen Salzen mit der Natronlauge entstehende Kupferhydroxyd in statu nascendi auf die Cellulose einwirken zu lassen. Die Versuche ergaben, daß die Bildung der Natrium-Cupricellulose nach dieser Methode in überraschend kurzer Zeit erfolgt.

Es wurde dabei so gearbeitet, daß man die Cellulose mit einer wässrigen Lösung des betreffenden Kupfersalzes durchtränkte, soweit abpreßte, daß die Fasern die theoretisch erforderliche Menge Kupfer enthielten und dann mit Natronlauge gut durchmischte. Man kann aber auch so verfahren, daß man die theoretische Menge des fein gepulverten Kupfersalzes mit der Cellulose vermengt und dann mit Natronlauge kräftig durchschüttelt. Bei der letzten Methode verläuft die Reaktion am schnellsten, da es bei der ersten Darstellungsweise geraume Zeit dauert, bis die Natronlauge die in die Cellulosefasern eingedrungene wässerige Phase verdrängt hat, um mit der Cellulose reagieren zu können.

Die aus den Kupfersalzen dargestellten Alkali-Cupricellulosen enthalten infolge ihrer Darstellungsweise Alkalisalze, die aber die Weiterverarbeitung nicht beeinflussen.

Die nach dem neuen Verfahren erheblich größere Bildungsgeschwindigkeit der Natrium-Cupricellulose beruht offenbar darauf, daß das frisch ausgefällte Kupferhydroxyd in diesem Zustand von der Cellulose viel rascher gebunden wird, als ein vorher besonders hergestelltes Präparat desselben. Bei der Berechnung des Alkaligehaltes der abgepreßten Verbindung muß berücksichtigt werden, daß das Kupfersalz zwei Mole Alkali verbraucht, um primär in Kupferhydroxyd übergehen zu können.

Um zu vermeiden, daß die Natrium-Cupricellulose durch überschüssiges Kupferhydroxyd verunreinigt ist, ist es zweckmäßig, die theoretisch erforderliche Menge Kupfersalz um ein Geringes zu unterschreiten.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial dienten fein zerschnittene, gereinigte Ramiefasern mit einem Wassergehalt von 7%.

10,7 g lufttrockene Ramiefasern — entsprechend 10 g wasserfreier Cellulose — wurden mit 200 ccm etwa 4-normaler Natronlauge gleichmäßig durchtränkt. Darauf wurden, wie es die Theorie verlangt, 5,26 g kristallisiertes (2 Mol Kristallwasser), fein gepulvertes Kupferchlorid zugegeben und das Ganze stark geschüttelt oder auf eine andere Art und Weise gut durcheinander gearbeitet. Die Reaktionszeit betrug 3 bis 4 Minuten, jedoch ist es vorteilhaft, vor einer eventuellen Weiterverarbeitung der Natrium-Cupricellulose das Reaktionsgemisch etwa 15 Minuten unter zeitweiligem Schütteln stehen zu lassen, damit das Kupfer möglichst vollständig von den Fasern aufgenommen wird. Das Abpressen und Titrieren der abgepreßten Lauge erfolgte wie bei den anderen Präparaten von Natrium-Cupricellulose, jedoch unter der Berücksichtigung, daß das Kupfersalz bei der Reaktion zwei Mole Natriumhydroxyd verbraucht.

Will man zur Darstellung der Natrium-Cupricellulose eine wässrige Kupfersalzlösung verwenden, so verfährt man wie folgt:

16,2 g lufttrockene Ramiefasern (etwa 15 g wasserfreie Cellulose) werden mit einer Lösung von 23,6 g kristallisiertem Kupferchlorid in 90 ccm Wasser getränkt. Es ist dies das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge. Das Ganze wird nun auf 54,0 g abgepreßt, wodurch in dem Preßkuchen die theoretisch nötige Kupfermenge enthalten bleibt. Nach Zugabe von 300 ccm etwa 4-normaler Natronlauge wird kräftig durchgeschüttelt. Die Reaktionszeit bei dieser Methode beträgt etwa 30 Minuten. Wesentlich schneller verläuft die Reaktion, wenn man vor der Behandlung mit Natronlauge die kupferhaltigen Fasern erst trocknen läßt, da, wie schon oben erwähnt wurde, eine längere Zeit vergeht, ehe die Lauge das von den Fasern festgehaltene Wasser verdrängt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1933 bis August 1934 im Chemischen Institut der Universität Berlin im Laboratorium von Herrn Professor W. Traube ausgeführt. Diesem bin ich für das mir entgegengebrachte Interesse und die Gewährung jeglicher Unterstützung zu größtem Dank verpflichtet.

Auch Herrn Dr. R. Piwonka, Assistent am Chemischen Institut der Universität Berlin, sei an dieser Stelle für seine Beratungen besonderer Dank ausgesprochen.

Lebenslauf.

Ich, Albert Funk, wurde am 16. Februar 1911 als Sohn des Polizeiobersekretärs i. R. Christoph Funk und seiner Ehefrau Margaretha, geb. Wagner, zu Berlin-Neukölln geboren. Von meinem 6. bis 8. Lebensjahr besuchte ich die Vorschule des Kaiser-Friedrich-Realgymnasiums zu Berlin-Neukölln und ging Ostern 1920 zur Sexta der genannten Anstalt über. Hier verblieb ich bis zur Reifeprüfung, die ich Ostern 1930 bestand. Vom Sommersemester 1930 bis zum Wintersemester 1934/35 war ich bei der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert. Am 10. Juli 1932 bezw. am 15. Februar 1933 bestand ich die beiden chemischen Verbandsexaminas. Von Juli 1933 bis August 1934 war ich mit der Ausführung meiner Doktorarbeit im Privatlaboratorium von Herrn Prof. Dr. W. Traube am Chemischen Institut der Universität Berlin beschäftigt.

Ich besuchte die Uebungen und Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Baetzner, Belowski, Bieberbach, Bodenstein, Dessoir, Guardini, Feigl, Köhler, Krause, Lange, Leuchs, Mallwitz, Meyer, Nernst, Ohle, Pollaczek, Reichenbach, Schlenk, Schmidt, Traube, Wehnelt, Wolf.